



Università di Pisa

Dipartimento di Scienze della Terra
Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Geologiche
Tesi di Laurea magistrale

Studio cristallografico di alcuni solfati di ferro della mineralizzazione a pirite tallifera di Fornovolasco (Alpi Apuane)

Relatore:
Dott. Cristian Biagioni

Correlatore:
Prof. Marco Pasero

Candidata:
Dott.ssa Daniela Mauro

Anno Accademico 2015/2016

INDICE

Riassunto	1
1. Introduzione	1
2. Inquadramento geologico	2
2.1. Il Complesso Metamorfico Apuano	5
2.2. L'area di Fornovolasco.....	7
2.3. La mineralizzazione di Fornovolasco nel quadro dei depositi a barite, pirite e ossidi di ferro delle Alpi Apuane meridionali	11
3. Metodologie analitiche	18
3.1. Analisi chimiche.....	19
SEM-EDS	19
Microsonda elettronica.....	20
3.2. Microscopia ottica a luce riflessa	20
3.3. Analisi diffrattometriche	20
Camera Gandolfi	21
Raccolta di dati d'intensità con diffrattometro per cristallo singolo	22
3.4. Analisi spettroscopiche	23
Spettroscopia micro-Raman	23
4. L'alterazione della pirite	26
4.1. Struttura della pirite.....	26
4.2. Il processo di alterazione della pirite.....	27
4.3. Genesi delle associazioni a solfati.....	30
4.4. La pirite di Fornovolasco: studio preliminare	33
4.5. Giacitura dei solfati di Fornovolasco	38
5. Allume-(K).....	43
5.1. Dati diffrattometrici.....	45
5.2. Dati strutturali	45
Descrizione della struttura.....	47
Legami idrogeno	51
Bilancio di valenza	51
6. Melanterite	53
6.1. Dati diffrattometrici.....	56
6.2. Dati chimici.....	57
6.3. Dati spettroscopici.....	57

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

6.4. Dati strutturali	59
Descrizione della struttura.....	61
Legami idrogeno	63
Bilancio di valenza.....	66
7. Römerite.....	67
7.1. Dati diffrattometrici.....	69
7.2. Dati chimici.....	70
7.3. Dati spettroscopici.....	71
7.4. Dati strutturali	73
Descrizione della struttura.....	75
Legami idrogeno	78
Bilancio di valenza	79
8. Voltaite.....	80
8.1. Dati diffrattometrici.....	85
8.2. Dati chimici.....	86
8.3. Dati spettroscopici.....	86
8.4. Dati strutturali	87
Descrizione della struttura.....	89
Bilancio di valenza	92
9. Discussione	94
I solfati di ferro di Fornovolasco.....	94
Paragenesi dei solfati di ferro.....	95
Impatto ambientale dei solfati di ferro	97
10. Conclusioni	99
11. Bibliografia	101
12. Ringraziamenti	108
Appendice A: Elenco dei campioni studiati.....	109
Appendice B: Selezione dal file .lst dell'allume-(K)	110
Appendice C: Selezione dal file .lst della melanterite.....	114
Appendice D: Selezione dal file .lst della römerite.....	121
Appendice E: Selezione dal file .lst della voltaite.....	132

Riassunto

I solfati studiati in questo lavoro di tesi sono legati all'alterazione dei depositi a pirite ricca in Tl presenti nell'area mineraria abbandonata della Cava del Ferro, presso Fornovolasco (Fabbriche di Vergemoli, Alpi Apuane, Lucca). La mineralogia dei depositi a pirite è stata studiata tramite microscopia a luce riflessa, microscopia elettronica a scansione e spettrometria micro-Raman. La pirite è accompagnata da arsenopirite, mackinawite e da tracce di sfalerite ferrifera, stibnite e solfosali di Pb non identificati. I minerali di ganga sono rappresentati da siderite, quarzo, stilpnomelano e piccole quantità di barite. I solfati analizzati sono stati campionati in alcuni cumuli di pirite presenti nelle gallerie della Cava del Ferro rispettivamente nel livello 720 (cumulo I) e 740 (cumulo II e III). Le analisi diffrattometriche da polveri e, ove possibile, da cristallo singolo, accoppiate con analisi chimiche qualitative e semi-quantitative tramite SEM-EDS e spettroscopia micro-Raman, hanno consentito di identificare diciassette differenti solfati.

Nel corso di questo studio l'attenzione è stata focalizzata verso la caratterizzazione cristallografica di quattro di questi minerali: allume-(K), melanterite, römerite e voltaite. Di queste fasi vengono discussi i dati chimici, spettroscopici e diffrattometrici, ponendo particolare enfasi sia su alcuni aspetti strutturali (ad esempio i complessi legami a idrogeno) sia su alcune peculiarità chimiche (ad esempio il contenuto in Tl). Oltre alla raccolta di dati strutturali di alta qualità, questo studio ha consentito di mettere in luce il ruolo svolto da alcuni di questi solfati (allume-(K) e voltaite) nell'incorporare Tl quale elemento vicariante del K. Pertanto la conoscenza delle associazioni a solfati non riveste solo un puro interesse cristallografico ma presenta anche una grande rilevanza ambientale.

Infatti, la corretta caratterizzazione cristallografica di questi minerali rende possibile una più profonda comprensione dei meccanismi di rilascio, sequestro e dispersione nell'ambiente di elementi pesanti e/o tossici a seguito dell'alterazione delle mineralizzazioni a pirite ricca in tallio.

1. Introduzione

Nel seguente lavoro di tesi è stato condotto uno studio cristallografico su alcuni minerali secondari prodotti dall'alterazione delle mineralizzazioni a pirite coltivate in passato nelle miniere dell'area di Fornovolasco (Fabbriche di Vergemoli, Lucca). In particolare, sono stati esaminati campioni provenienti dal complesso minerario della Cava del Ferro, a pochi chilometri dal villaggio di Fornovolasco, sul versante garfagnino delle Alpi Apuane. L'alterazione della pirite attraverso reazioni di ossidazione, idratazione e neutralizzazione produce una complessa associazione di specie secondarie in massima parte rappresentate da solfati. Questi ultimi generalmente compaiono in natura come fasi scarsamente cristalline o sotto forma di incrostazioni microcristalline studiabili soltanto con tecniche di diffrattometria di polveri. Nel sito oggetto di studio, invece, l'associazione a solfati presenta campioni ben cristallizzati utilizzabili per studi con tecniche di cristallo singolo. Proprio questa peculiarità ne ha consentito un dettagliato studio cristallografico.

L'interesse scientifico di questa località, nella quale fu identificato per la prima volta l'ossidrossi-solfato idrato di ferro ferrico volaschioite, $\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Biagioni *et al.*, 2011), è legato alla possibilità di studiare in sottosuolo tali processi di alterazione. Infatti le gallerie minerarie offrono un ambiente stabile per lungo tempo con alti tassi di umidità relativa e temperatura costante. Le condizioni climatiche stabili ed altri fattori chimico-fisici (es. pH delle soluzioni circolanti, natura delle rocce incassanti) possono creare ambienti genetici specifici in grado di favorire la genesi e la conservazione di solfati rari, metastabili e/o solubili in acqua.

I dati prodotti in questo lavoro di tesi mirano a fornire non soltanto nuovi dati cristallografici sulle specie mineralogiche presenti, ma anche a porre le basi per uno studio di carattere ambientale volto alla conoscenza del potenziale impatto ambientale di questi minerali secondari. Infatti essi sono in grado di sequestrare, attraverso processi di evaporazione e precipitazione, e rilasciare, tramite dissoluzione, una quantità variabile di metalli e di produrre differenti quantità di acido solforico in funzione della loro mineralogia.

Pertanto la conoscenza della mineralogia e della paragenesi di questi minerali secondari è di particolare importanza per quantificare l'impatto ambientale della dissoluzione di questi minerali la cui presenza può influire sulla qualità delle acque circolanti.

Il presente lavoro di tesi rientra nell'ambito del progetto "THALMIGEN – *Thallium: Mineralogy, Geochemistry and Environmental Hazard*" finanziato dal programma SIR 2014.

2. Inquadramento geologico

L'area di studio ricade all'interno dell'Appennino Settentrionale (Fig. 2.1), un segmento della catena Alpino-Himalayana delimitato a nord dalla linea Sestri-Voltaggio, a sud dalla linea Ancona-Anzio, ad ovest dal Mar Tirreno e ad est dall'avampaese apulo.

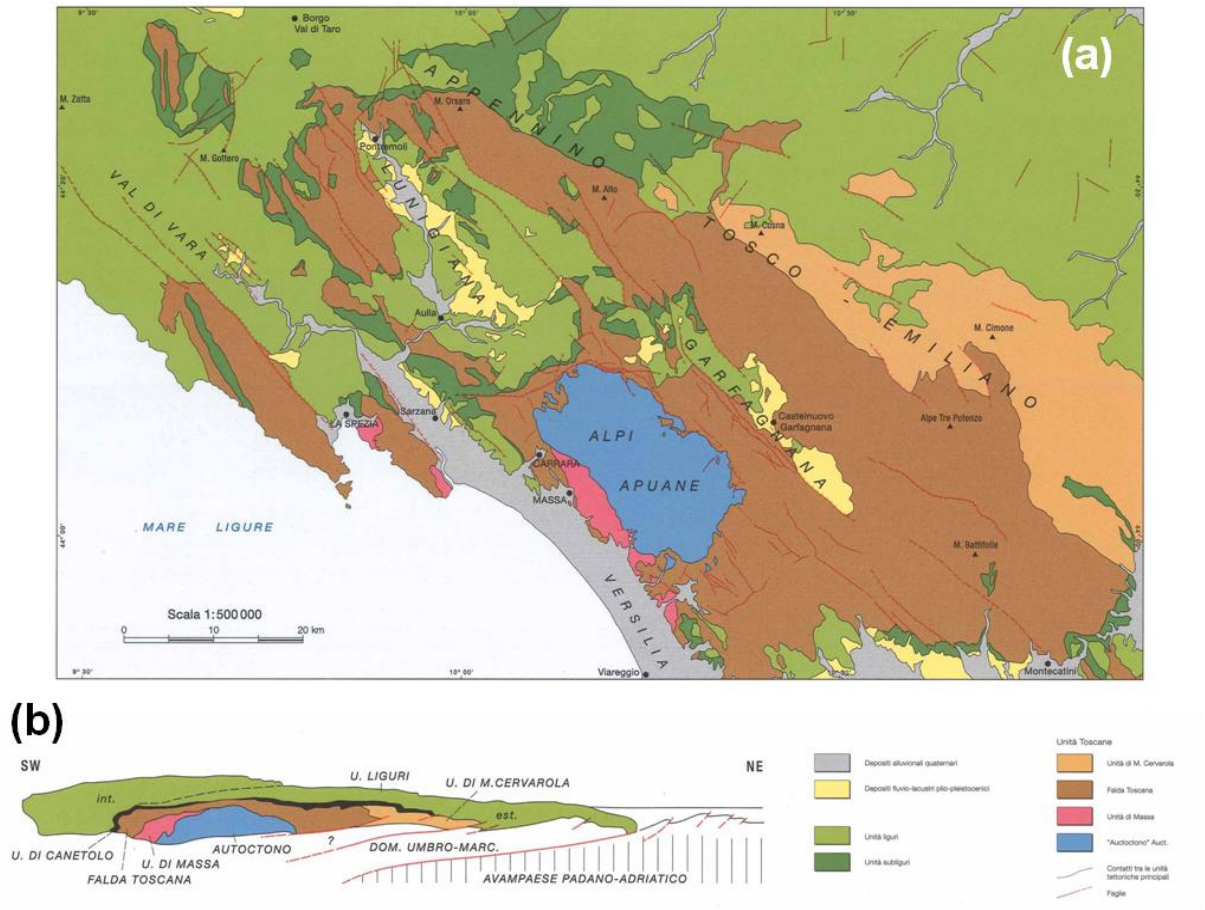


Fig. 2.1 – Schema tettonico dell'Appennino Settentrionale (a) e sezione normale all'asse della catena (b) (modificato da Carmignani *et al.*, 2000).

L'Appennino settentrionale è una *fold-and-thrust belt* formatasi durante il Terziario in seguito alla collisione fra il blocco sardo-corso e la microplacca Adria, all'origine dell'impilamento di differenti unità tettoniche provenienti da differenti domini paleogeografici, sia oceanici che continentali. Effettuando una restaurazione palinspastica della catena, dall'interno verso l'esterno, è possibile distinguere le seguenti unità (Fig. 2.2; Carmignani *et al.*, 1993):

- Dominio Ligure;
- Dominio Sub-ligure;
- Dominio Toscano;
- Dominio Umbro-Marchigiano.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

Il Dominio Ligure è formato da porzioni del suo basamento oceanico e dalle relative coperture pelagiche e torbiditiche, scollate dal loro substrato. Il Dominio Sub-ligure è rappresentato dalle formazioni dell'Unità di Canetolo, profondamente tettonizzata e di cui non si conosce l'originario substrato. Il Dominio Toscano è ulteriormente divisibile in Dominio Toscano Interno (Falda Toscana) e Dominio Toscano Esterno ("Autoctono" *Auctt.*). Il primo comprende formazioni da non metamorfiche ad anchimetamorfiche, scollate dal loro substrato al livello delle evaporiti triassiche; il secondo è costituito da formazioni interessate da metamorfismo in *facies* scisti verdi. L' "Autoctono" è costituito da un basamento paleozoico, già interessato dall'orogenesi ercinica, e da una copertura mesozoica-terziaria. Fra la Falda Toscana e l'"Autoctono" è tettonicamente interposta l'Unità di Massa, costituita esclusivamente da formazioni paleozoiche e da una copertura terrigena silicoclastica di età triassica. L'Unità di M. Cervarola è formata soltanto da un flysch miocenico depositatosi in un bacino tipo *piggy-back*, ubicato in posizione esterna rispetto alla zona apuana. Infine la zona più esterna della catena è rappresentata dal Dominio Umbro-Marchigiano, costituito da una successione sedimentaria che arriva fino al Miocene superiore.

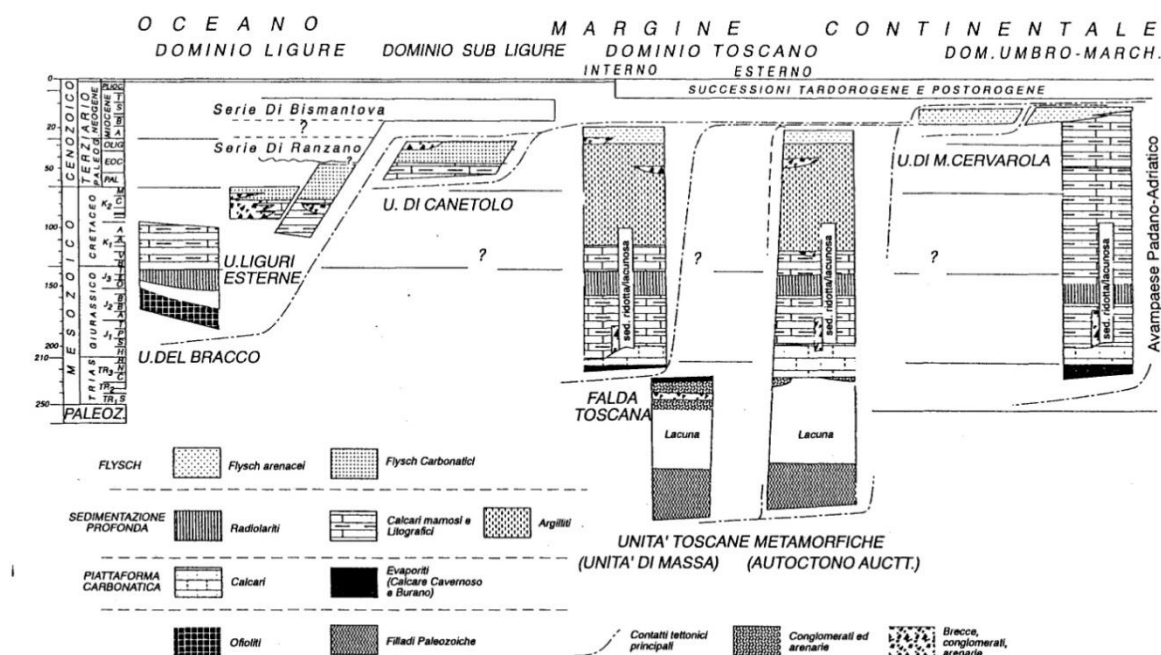


Fig. 2.2 – Successioni stratigrafiche e loro collocazione paleogeografica (da Carmignani *et al.*, 1993).

Il ciclo orogenico alpino, che ha portato alla formazione dell'Appennino settentrionale, ebbe inizio 225 milioni di anni fa (Ma), nel Triassico, quando Europa ed Africa iniziarono ad allontanarsi. La lacerazione della litosfera continentale, nel Dominio Ligure, si concluse

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

intorno a 150 Ma; la conseguente risalita di materiale astenosferico determinò la formazione di nuova crosta oceanica e l'espansione dell'Oceano Ligure-Piemontese, che separava la paleo-Europa dall'Africa. Nel Cretaceo, circa 110 Ma, l'apertura dell'oceano Atlantico settentrionale originò una rotazione verso NE della placca africana. Ebbero allora inizio i movimenti compressivi che porteranno alla formazione della catena alpina. Nell'Eocene medio, 50 Ma, la subduzione della crosta oceanica ligure e della sua copertura aggiungeva materiale al cuneo di accrezione che si allungava per mantenere una configurazione stabile (Fig. 2.3; Carmignani *et al.*, 1993).

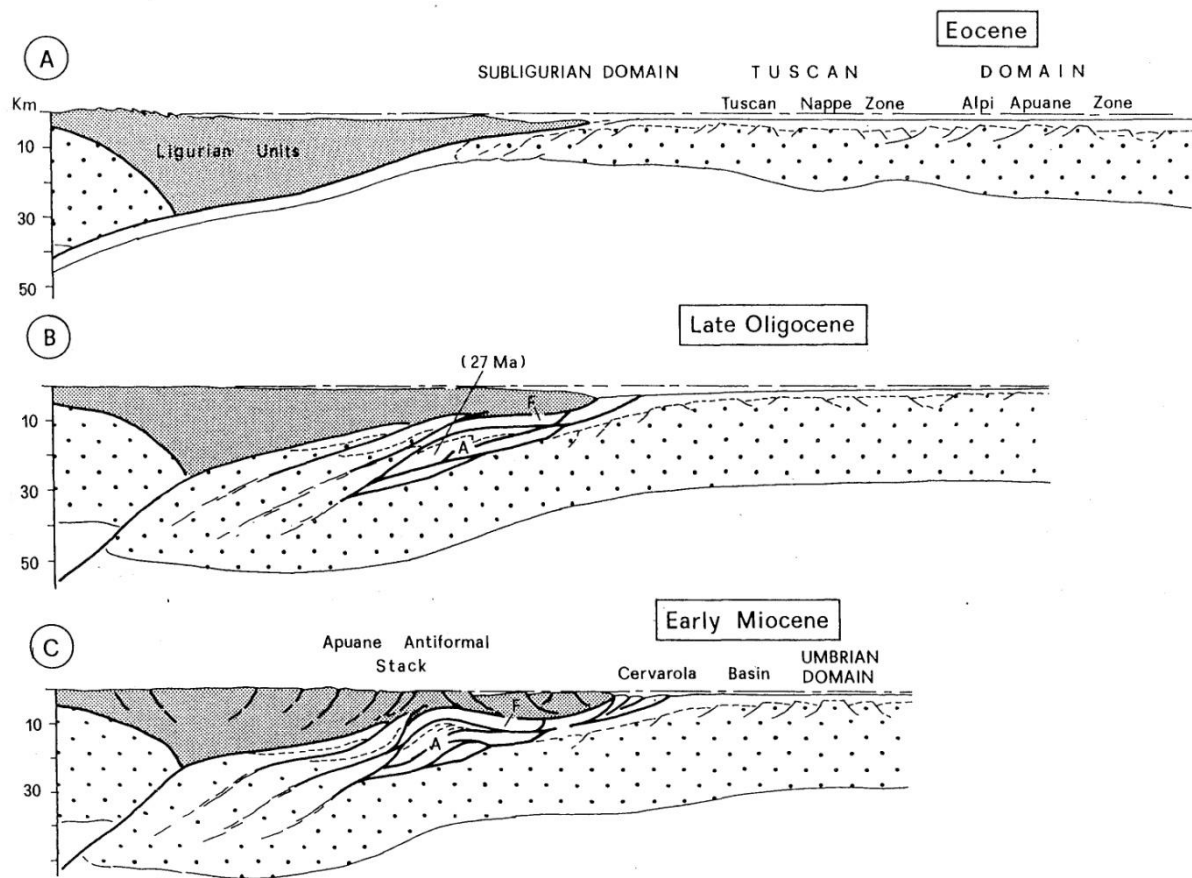


Fig. 2.3 – Evoluzione tettonica dell'Appennino settentrionale (da Carmignani *et al.*, 1993). A) Eocene: la crosta oceanica è subdotta al di sotto del blocco sardo-corso con sviluppo di un prisma di accrezione; B) Oligocene superiore: collisione continentale e metamorfismo delle unità toscane a 27 Ma; C) Miocene inferiore: prima fase estensionale limitata alla parte superiore del prisma.

Nell'Oligocene Superiore, intorno a 27 Ma, la rotazione antioraria della microplacca sardo-corsa determinò la sua collisione con il margine apulo e l'individuazione di un piano di subduzione immergente verso W (Fig. 2.3). La collisione tra le microplacche ha originato le strutture compressive (fase tettonica D₁) dei complessi metamorfici toscani con età radiometriche di 27 Ma nelle Alpi Apuane (Kligfield *et al.*, 1986). L'effetto di questa

collisione è stato l'enorme ispessimento del cuneo (Fig. 2.3). Fra l'Oligocene superiore ed il Miocene inferiore continuò l'impilamento di elementi di crosta continentale portando alla formazione di una *antiformal stack* (Fig. 2.3).

La conclusione di questa fase compressiva ha portato, a partire dal Miocene inferiore, al collasso distensivo del cuneo sovraispessito (fig. 2.3) e alla esumazione delle unità metamorfiche (Fig. 2.4). Questo secondo evento deformativo (fase tettonica D₂) è suddivisibile in una fase sin-metamorfica, duttile, datata sulle Alpi Apuane intorno a 15-8 Ma, (Giglia & Radicati di Brozolo, 1970; Kligfield *et al.*, 1986) e in una fase fragile tardiva (Molli & Meccheri, 2000).

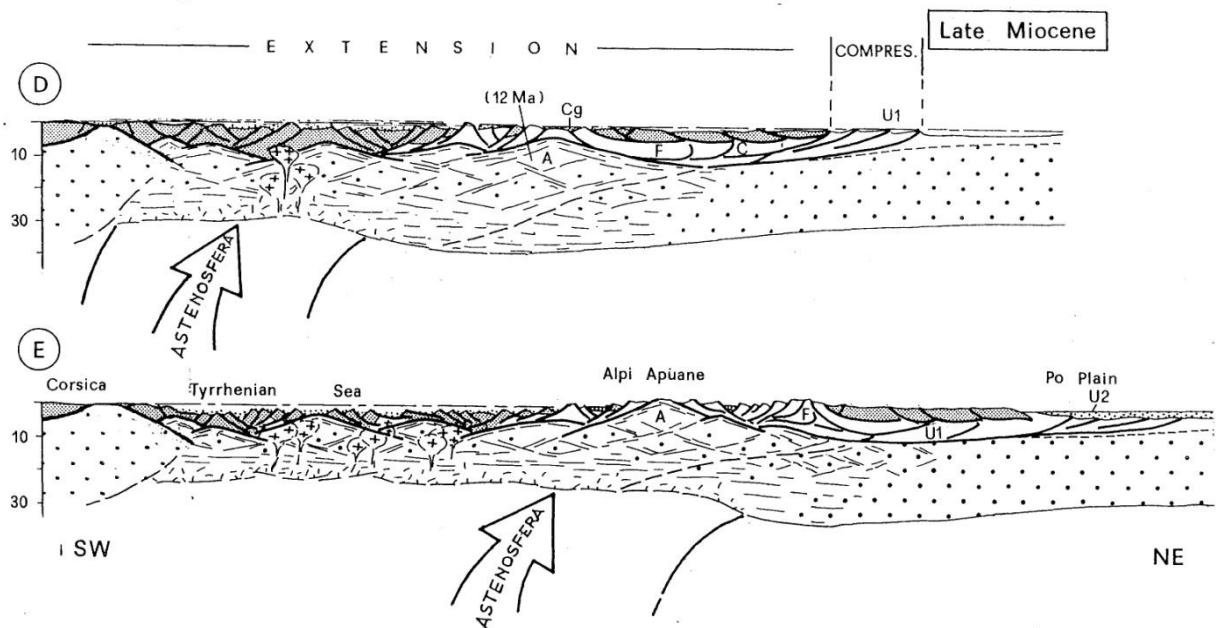


Fig. 2.4 – Principali fasi estensionali dell'Appennino settentrionali. D) Miocene superiore: la fase distensiva è accompagnata da denudamento, sollevamento ed erosione; E) il protrarsi della distensione conduce allo svilupparsi delle depressioni tettoniche continentali (bacini neogenici) e all'apertura del bacino Tirrenico (da Carmignani *et al.*, 1993).

2.1. Il Complesso Metamorfico Apuano

Le Alpi Apuane sono la principale “finestra tettonica” dell'Appennino settentrionale. Grazie alle ottime esposizioni presenti, esse rappresentano un'area privilegiata per lo studio e la comprensione delle strutture tettoniche dell'Appennino e delle sue porzioni più profonde. Per tale motivo esse sono state studiate da generazioni di geologi (es. Carmignani *et al.*, 2004 e bibliografia citata).

Esse sono caratterizzate dalla sovrapposizione di diverse unità tettoniche che sono dal basso verso l'alto (Fig. 2.5):

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

- Unità delle Apuane (Molli & Meccheri, 2000) o “Autoctono” *Auctt.*, costituita, come detto precedentemente, da un basamento paleozoico polimetamorfico e una copertura triassico-oligocenica. I dati termo-barometrici disponibili indicano condizioni *P-T* di picco metamorfico di 0.3-0.4 GPa e 300-400°C (Molli *et al.*, 2000);
- Unità di Massa, formata da un basamento paleozoico polimetamorfico e una copertura metasedimentaria triassica con intercalazioni di metabasiti alcaline. Le condizioni di picco metamorfico corrispondono a 0.6-0.8 GPa e 400-500°C (Molli *et al.*, 2000).
- Falda Toscana, una sequenza sedimentaria triassico-oligocenica.

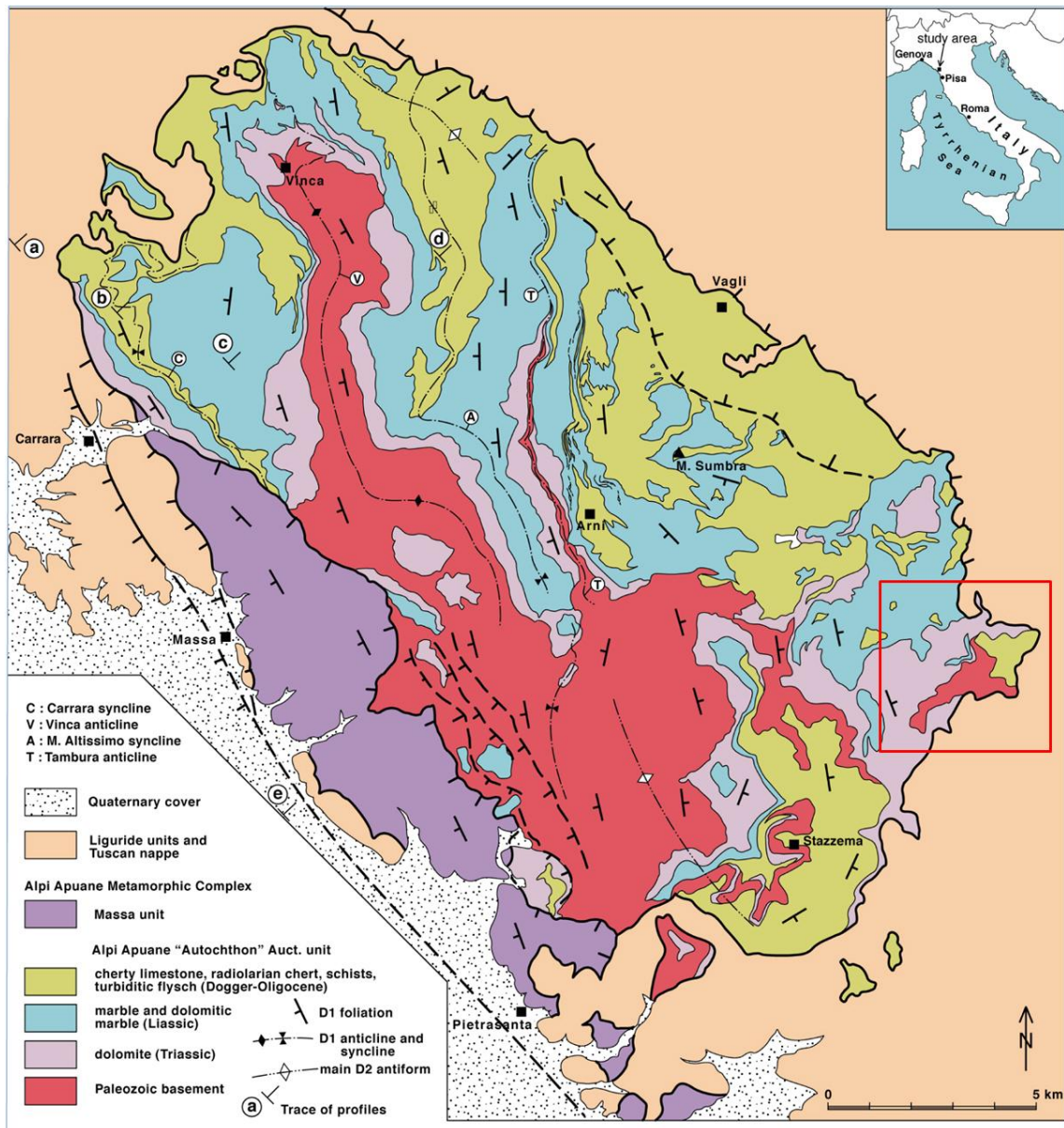


Fig. 2.5 – Principali strutture tettoniche delle Alpi Apuane. L’area di studio ricade nel riquadro rosso (modificato da Carmignani *et al.*, 2004).

Nelle Alpi Apuane meridionali, all’interno delle quali ricade l’area di studio di questa tesi, l’Unità delle Apuane giace al di sotto di una serie di “scaglie tettoniche” costituite da una

complicata successione di rocce paleozoiche, metadolomie triassiche (Grezzoni) e Pseudomacigno, descritte dagli autori con nomi differenti: “Parautoctono” *Auct.*, “Zona delle Scaglie di Stazzema”, “Unità delle Panie” o “Unità Fornovolasco-Panie” (Nardi, 1961; Nardi, 1963; Giglia e Trevisan, 1967; Ciarapica *et al.*, 1985). Secondo Carmignani *et al.* (1993), l’Unità delle Apuane e l’Unità di Fornovolasco-Panie non mostrerebbero differenze tali da far supporre la loro provenienza da domini paleogeografici differenti. Questi autori ipotizzano che l’Unità delle Apuane sia semplicemente suddivisibile in sottounità separate da contatti tettonici di ordine inferiore rispetto a quelle individuabili tra l’Unità delle Apuane, l’Unità di Massa e la Falda Toscana. Secondo altri autori, invece, l’Unità di Fornovolasco-Panie rappresenterebbe l’originaria copertura mesozoica e terziaria dell’Unità di Massa (Baldacci *et al.*, 1967). Rimangono ancora oggi notevoli interrogativi relativi all’interpretazione di quest’area; indubbia è tuttavia la sua importanza nello studio e nella comprensione delle mineralizzazioni a barite, pirite ed ossidi di ferro diffuse nelle Alpi Apuane meridionali.

2.2. L’area di Fornovolasco

L’area di Fornovolasco presenta un assetto tettonico molto complesso (Fig. 2.6). L’unità geometricamente più profonda è rappresentata dall’Unità delle Apuane *s.s.*, rappresentata dagli affioramenti di Pseudomacigno presenti principalmente a NE dell’abitato di Fornovolasco.

Lo Pseudomacigno è costituito da una successione di metarenarie e metapeliti scure di età oligocenica (Nardi, 1961). Al di sopra dello Pseudomacigno giace, con contatto tettonico, un complesso filladico-quarzitico noto in letteratura come “Scisti di Fornovolasco” ma cartografato da Carmignani (2000) come “Filladi inferiori” (Fig. 2.6). Pandeli *et al.* (2004) hanno studiato e discusso il significato degli “Scisti di Fornovolasco”. Queste rocce rappresentano un orizzonte chiave per i depositi a barite, pirite e ossidi di ferro delle Alpi Apuane meridionali, le cui principali manifestazioni sono incassate proprio in questi litotipi o in prossimità del contatto con le sovrastanti dolomie triassiche appartenenti alla formazione dei Grezzoni.

Gli “Scisti di Fornovolasco” *Auctt.* vengono suddivisi da Pandeli *et al.* (2004) in tre principali unità (Fig. 2.7):

- Scisti di Fornovolasco *s.s.*;
- Grezzone metallifero;
- Verrucano.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

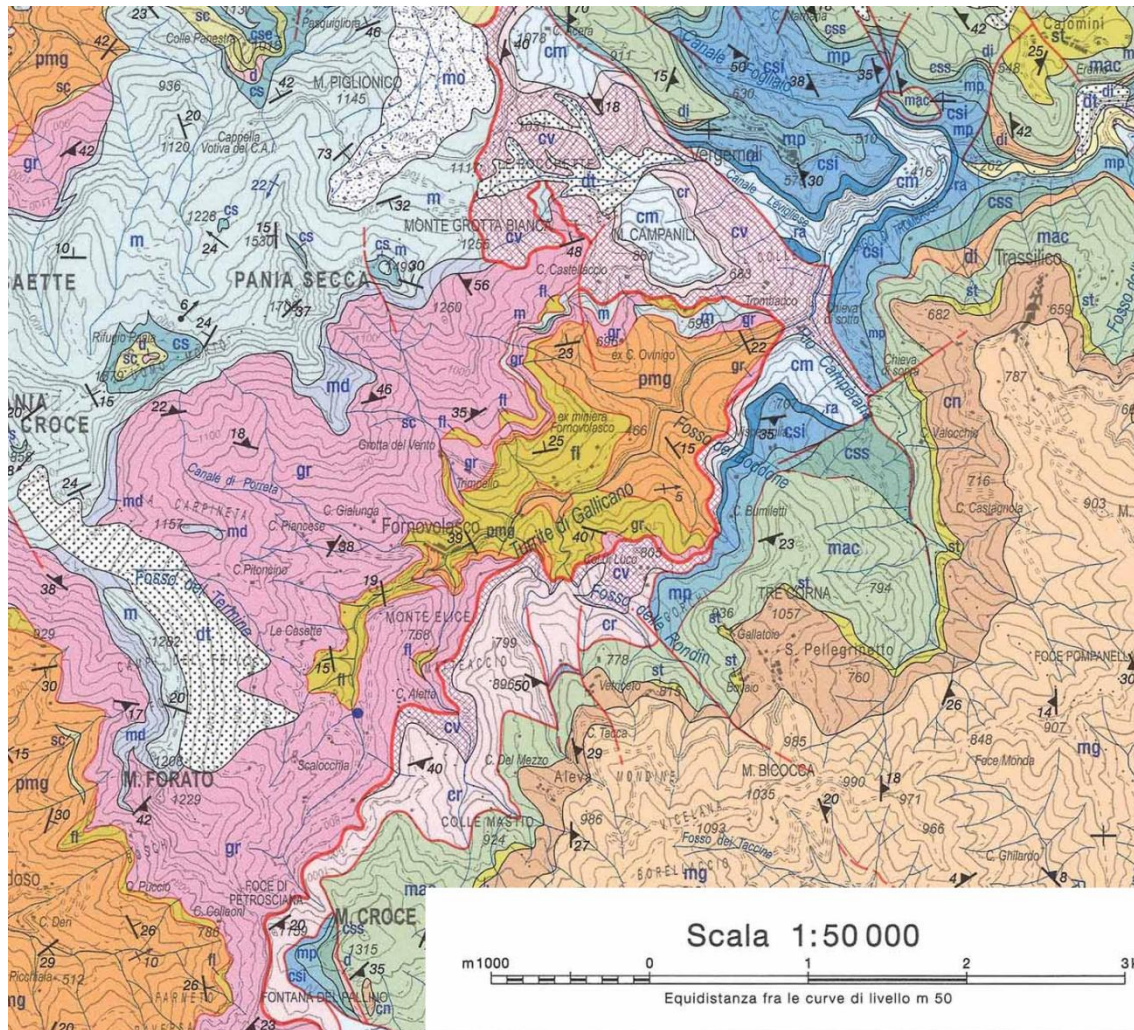


Fig. 2.6 – Carta geologica dell'area di Fornovolasco (modificata da Carmignani *et al.*, 2000). Legenda:

dt: Depositi di versante, frane, Olocene; mg: Macigno, Oligocene Superiore-Miocene Inferiore; cn: calcarei a nummuliti, Eocene - Oligocene Inferiore; st: Scaglia Toscana, Cretacico Inferiore-Paleogene; mac: Maiolica, Titoniano Superiore - Cretacico Inferiore; css: Calcarei selciferi superiori, Oxfordiano-Kimmerdgiense Superiore; mp: marne a posidonia, Toarciano inferiore-Calloviano; csi: Calcarei Selciferi Inferiori, Lias Medio-Superiore; cv: calcare cavernoso, breccie poligeniche, Norico-Retico; pmg: Pseudomacigno, Oligocene Superiore; m: Marmi Lias Inferiore (? Medio); md: Marmi a Megalodonti, breccie di Serravezza e Scisti a clorite; gr: grezzoni, Norico; fi: filladi inferiori, Cambriano-? Ordoviciano.

Gli Scisti di Fornovolasco *s.s.* (Fig. 2.8) hanno una potenza di almeno 300 m e sono costituiti da metagrovacche e metasiltiti di colore grigio-verdastro, con sottili intercalazioni di filladi quarzitiche grigie, verdastre, o nere. Localmente sono presenti corpi lenticolari di metarioliti porfiriche, talvolta caratterizzate dalla presenza di orbicole di tormalina (Fig. 2.8; Biagioni, *com. pers.*). La presenza di una scistosità relitta probabilmente pre-alpina e la litologia di questa formazione la correla con le Filladi Inferiori e i Porfiroidi e Scisti Porfirici del Paleozoico inferiore dell'Unità delle Apuane. Perciò nella parte più profonda e vicino al tetto di questa formazione sono presenti due lenti di dolomie (in località Fornaccia e Fontanaccia,

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

rispettivamente), associate alle mineralizzazioni presenti nell'area, molto simili al cosiddetto Grezzone metallifero.

Il Grezzone Metallifero (Fig. 2.9), termine coniato da Zaccagna (1932) in virtù della sua associazione con le mineralizzazioni a pirite e ossidi di ferro delle Alpi Apuane meridionali, è costituito da metacalcari dolomitici massicci e grossolanamente stratificati, da grigi a neri, con aree e bande da grigio chiaro a bianco. Questa formazione ha una potenza di circa 40 m e localmente mostra alternanze centimetriche di metapeliti, marmi e micascisti carbonatici. Il contatto fra Grezzone metallifero e Scisti di Fornovolasco s.s. è di natura tettonica. Il Grezzone metallifero non ha restituito fossili, benché Ciarapica & Zaninetti (1983) lo correlassero a un livello dolomitico affiorante in località Tinello e caratterizzato da una fauna a foraminiferi di età Ladinico-Carnico Superiore. Pandeli *et al.* (2004) hanno escluso questa correlazione, visto che le dolomie del Tinello sarebbero più

recenti, giacendo fra il Verrucano e i Grezzoni s.s. La natura stratigrafica o tettonica del passaggio fra Grezzone metallifero e Verrucano è incerta. Quest'ultima è una formazione composta da metaconglomerati quarzosi (Anageniti *Auctt.*) di ambiente continentale e metapsammiti grossolane con clasti di quarzo bianco e rosa, grani feldspatici ed abbondanti componenti litici (quarziti, filladi, rocce vulcaniche, tormalinoliti) in matrice quarzitico-filladico-ematitica. La potenza della formazione raggiunge i 30 m. In alcune località, sotto il contatto con i soprastanti Grezzoni, sono riconoscibili alternanze

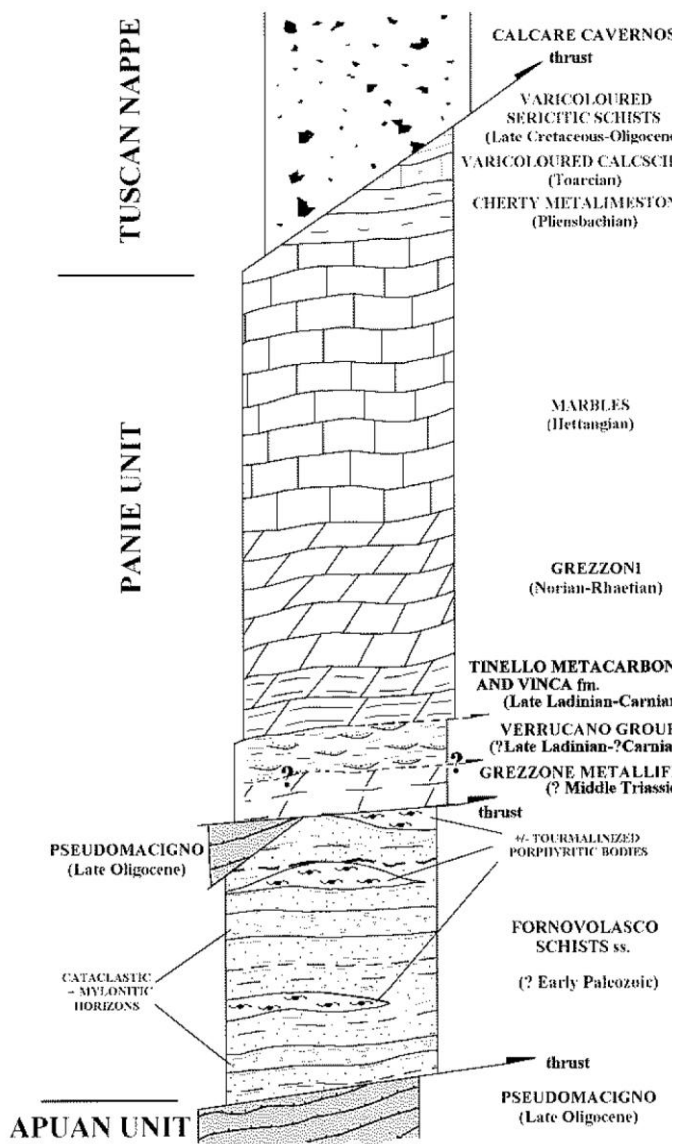


Fig. 2.7 – Colonna stratigrafica dell'area di Fornovolasco (da Pandeli *et al.*, 2004).



Fig. 2.8 – Le due facies degli Scisti di Fornovolasco: metapeliti mineralizzate a pirite (a) e rocce porfiriche, massive, con orbicole e vene di tormalina nera e vene di quarzo latteo (b). Fornovolasco. Foto C. Biagioni.

centimetriche e decimetriche di metapeliti, quarziti e metacarbonati riconducibili alla formazione di Vinca (Pandeli *et al.*, 2004).



Fig. 2.9 – Affioramento di dolomie appartenenti alla formazione del Grezzone metallifero presso l'imbocco della galleria del Campaccio (livello quota 740 m), Cava del Ferro, Fornovolasco. Foto C. Biagioni.

2.3. La mineralizzazione di Fornovolasco nel quadro dei depositi a barite, pirite e ossidi di ferro delle Alpi Apuane meridionali

I depositi a barite-pirite-ossidi di ferro delle Alpi Apuane meridionali sono ubicati al contatto fra il basamento paleozoico delle Alpi Apuane e la copertura carbonatica triassica e, in particolare, al passaggio fra la formazione degli Scisti di Fornovolasco e le rocce dolomitiche della formazione dei Grezzoni. Le principali mineralizzazioni furono coltivate in una serie di miniere che, da SW a NE, sono: miniera del Pollone, miniera di Monte Arsiccio, Canale della Radice, miniera di Buca della Vena e miniera di Fornovolasco (Fig. 2.10).

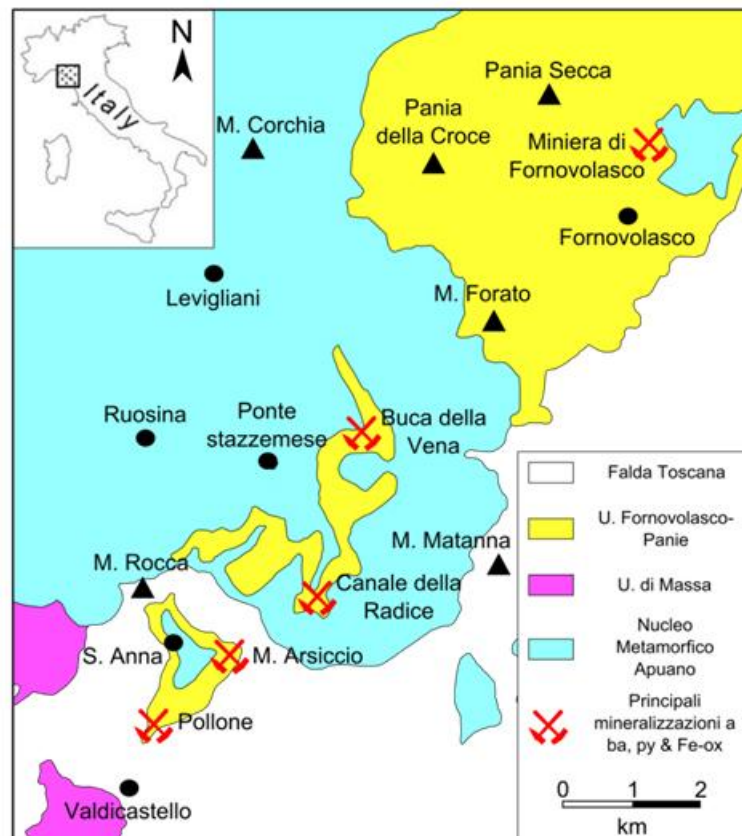


Fig. 2.10 – Principali mineralizzazioni a barite, pirite e ossidi di ferro (modificato da Orlandi *et al.*, 2012).

Esistono due principali modelli minerogenetici volti a spiegare l'origine di questi depositi:

- 1) modello epigenetico;
- 2) modello singenetico.

Con il primo modello si ipotizza che le mineralizzazioni sarebbero legate all'intrusione sin-tettonica di un corpo granitico profondo durante il Miocene superiore (Tortoniano). Secondo Carmignani *et al.* (1972, 1976), infatti, le mineralizzazioni non seguirebbero un particolare orizzonte stratigrafico ma sarebbero controllate dalle strutture tettoniche legate all'orogenesi terziaria. I depositi minerari, in questo primo modello, sarebbero il frutto della sostituzione metasomatica di originari livelli carbonatici. Il secondo modello, invece, ipotizza che le

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

mineralizzazioni sarebbero legate alla rimobilizzazione terziaria, in condizioni sin-metamorfiche e sin-tettoniche, di proto-giacimenti di età triassica formati in bacini costieri (es. Benvenuti *et al.*, 1986, 1990; Costagliola *et al.*, 1990). In particolare, secondo Cortecchi *et al.* (1985) l'ambiente deposizionale dei proto-giacimenti apuani sarebbe rappresentato da una laguna costiera ubicata tra l'area di sedimentazione terrigena degli Scisti di Fornovolasco e la piattaforma iperalina dei Grezzoni. Tale ambiente è potenzialmente adatto alla formazione di depositi diagenetico-sedimentari di barite, per la reazione fra gli ioni $(\text{SO}_4)^{2-}$ presenti nelle acque marine e lo ione Ba^{2+} proveniente dalla lisciviazione delle rocce affioranti sulle terre emerse. Analoga provenienza avrebbe il Fe; la precipitazione della pirite, infine, potrebbe essere legata alla riduzione batterica dei solfati. Secondo Costagliola *et al.* (1990) il bario e il ferro potrebbero trarre la loro origine, oltre che dalla lisciviazione delle rocce continentali, anche da attività idrotermale sottomarina.

Entrambi i modelli si scontrano con alcune evidenze di campagna. Il primo modello non è infatti supportato da alcuna prova riguardo all'esistenza di un magmatismo recente sulle Alpi Apuane. Inoltre, i depositi a barite-pirite-ossidi di ferro presentano evidenze di deformazioni e ricristallizzazioni metamorfiche dalla scala microscopica a quella dell'affioramento, indicando una loro comune storia con le rocce incassanti. Il secondo modello, invece, risente della scarsa conoscenza della reale successione stratigrafica delle formazioni del basamento e della natura del passaggio fra Scisti di Fornovolasco e Grezzoni, solo recentemente riesaminata in dettaglio da Pandeli *et al.* (2004).

I dati geochimici indicano come le piriti del distretto a barite, pirite ed ossidi di ferro sono arricchite in As, Tl, Hg e Sb (Tabella 2.1).

Tabella 2.1. – Dati geochimici delle piriti nei depositi a barite, pirite e ossidi di ferro delle Alpi Apuane (da Biagioni *et al.*, 2013).

Campione	MA- 1	MA- 2	ARS-4°	ARS- 4b	FOR- 1	CDR-1	CDR-2	BDV- 1
Località	Monte Arsiccio	Monte Arsiccio	Monte Arsiccio	Monte Arsiccio	Fornovolasco	Canale della Radice	Canale della Radice	Buca della Vena
As (ppm)	80	1062	117	77	331	95	186	24
Ag	4.6	230	5.9	5.6	0.29	1.77	0.27	48
Sb	640	4342	626	1055	1899	335	419	224
Hg	83	568	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Tl	240	2361	159	162	889	460	576	82
Pb	39	526	279	218	155	47	27	24
Sr	2300	4900	800	1400	<100	<100	<100	6000
Ba (wt%)	20.8	44.8	1.41	2.23	0.15	0.16	0.47	27.9
Fe (wt%)	29.6	7.2	43.4	39.0	46.3	46.3	46.1	21.1
Barite (wt%)	35.8	77.2	2.6	4.1	0.3	0.3	0.8	51.7
Pirite (wt %)	63.5	15.5	93.3	83.8	99.7	99.5	99.1	45.2

n.d – indica gli elementi non determinati.

La percentuale in peso di barite è stata calcolata assumendo che tutto il Ba (+Sr) formino barite.

La percentuale in peso di pirite è stata calcolata assumendo che tutto il Fe formi pirite.

In grassetto sono stati evidenziati i valori relativi alla concentrazione in tallio sui campioni analizzati.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

Le mineralizzazioni dell'area di Fornovolasco (Fig. 2.11) appartengono generalmente a questa tipologia di depositi a barite, pirite e ossidi di ferro. Probabilmente esse furono intensamente sfruttate già fin dal XIII secolo; il sito di estrazione più importante da un punto di vista economico si rivelò essere l'area della Cava del Ferro, vicino alla località Trimpello. Minore importanza hanno le località Fontanaccia, Fornaccia, Canale del Battiferro e Monticello – Le Pose.

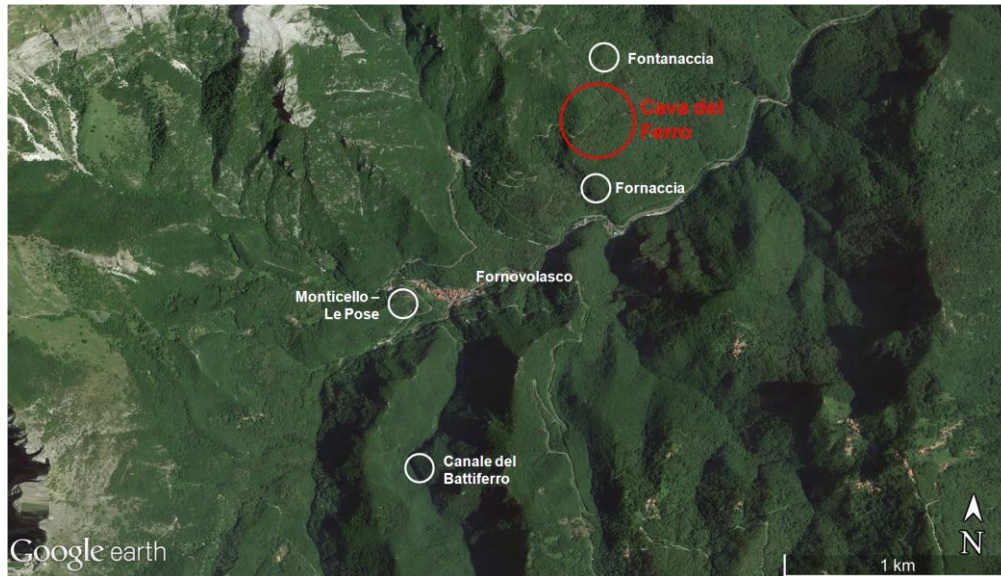


Fig. 2.11 – Ubicazione delle principali aree minerarie nell'area di Fornovolasco.

Tuttavia quest'ultimo sito ha un notevole interesse storico, risultando probabilmente la prima area di estrazione a Fornovolasco, come si evincerebbe da un documento del 1497 conservato nell'Archivio di Stato di Modena (Fig. 2.12) recante la dizione “*cave vecchie*” in corrispondenza di tale località e “*cave nuove*” in corrispondenza dell'attuale Cava del Ferro (Biagioni *et al.*, 2008).

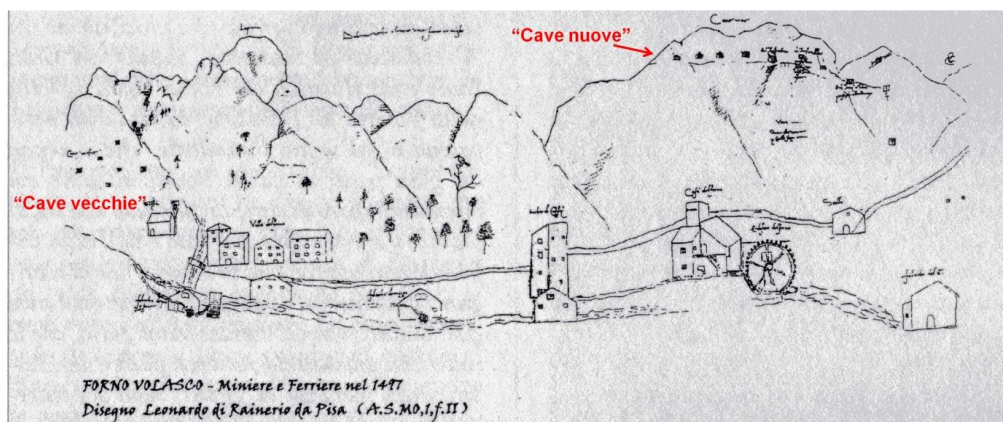


Fig. 2.12 – Miniere e ferriere di Fornovolasco in un documento del 1497 (modificato da Biagioni *et al.*, 2008).

Alla Cava del Ferro i lavori minerari sono stati eseguiti fra quota 740 e 675 m, sul versante SE della Pania Secca. Lungo il versante sono stati identificati 14 ingressi minerari per uno

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

sviluppo complessivo delle gallerie superiore ai 1000 m. Le escavazioni più antiche si concentrano nelle parti superficiali del giacimento a quota 740 m; qui, lungo la strada Fornovolasco-Vergemoli si possono osservare diversi ingressi minerari aperti tra il XV e il XVIII secolo. Alcune di queste gallerie sono di piccole dimensioni e scavate a scalpello.

L'importanza storica di questo sito è legata, fra l'altro, alla figura del poeta Ludovico Ariosto, il quale nel secondo de "I cinque canti", sorta di appendice all'Orlando Furioso di datazione incerta, ma risalente con ogni probabilità al periodo (1522-1525) in cui l'Ariosto fu nominato governatore della Garfagnana, ricorda l'attività estrattiva a Fornovolasco:

*il più stretto sentier che vada al Forno,
là dove il Garfagnino il ferro caccia*

I lavori del XX secolo si sono sviluppati nella parte più profonda del giacimento e furono realizzati principalmente per la sua esplorazione (Fig. 2.13). Negli anni Cinquanta del secolo scorso fu anche scavato un pozzo di collegamento fra il livello di quota 720 m e la galleria di ribasso (Ribasso Ingegnere Cortese), posta 45 m più in basso, dal piazzale della quale sarebbe dovuta partire la teleferica per portare il materiale estratto sulla strada camionabile. Nonostante numerosi tentativi, la limitata estensione delle masse mineralizzate conosciute e la remota ubicazione geografica portarono all'abbandono di ogni attività mineraria. L'ultimo permesso di ricerca fu prorogato dalla società E.D.E.M. (Esercizio Deposito Escavazioni Minerarie) il 7 maggio 1982 (Biagioni *et al.*, 2008).

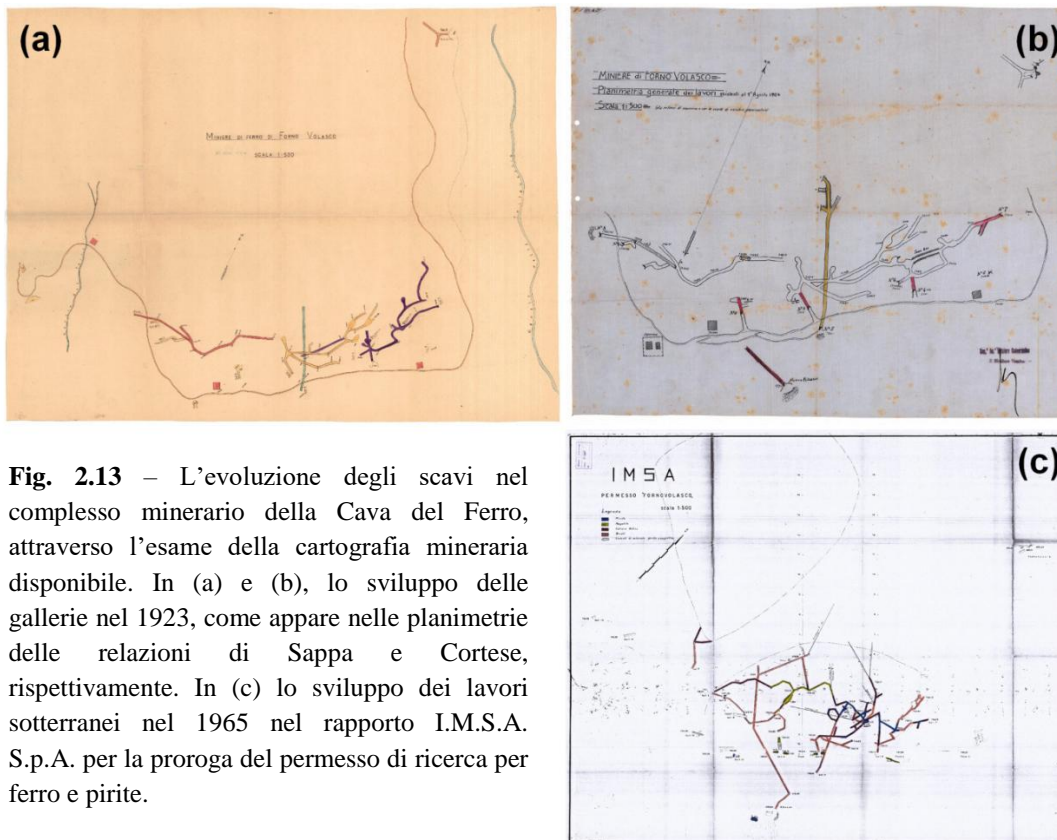


Fig. 2.13 – L'evoluzione degli scavi nel complesso minerario della Cava del Ferro, attraverso l'esame della cartografia mineraria disponibile. In (a) e (b), lo sviluppo delle gallerie nel 1923, come appare nelle planimetrie delle relazioni di Sappa e Cortese, rispettivamente. In (c) lo sviluppo dei lavori sotterranei nel 1965 nel rapporto I.M.S.A. S.p.A. per la proroga del permesso di ricerca per ferro e pirite.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

A differenza delle altre mineralizzazioni a barite, pirite e ossidi di ferro delle Alpi Apuane meridionali, quelle di Fornovolasco sono state solo marginalmente studiate, da un punto di vista giacimentologico, da Carmignani *et al.* (1976) e sono state oggetto di una tesi di laurea presso l'Università degli Studi di Firenze (Cioffi, 1991).

Carmignani *et al.* (1976) descrivono la mineralizzazione come costituita quasi esclusivamente da lenti di magnetite e pirite di spessore variabile fra i 50 e i 70 cm e lunghezza compresa tra 1 e 2 m. Generalmente le lenti di magnetite, con minori quantità di ematite, compaiono vicino alle rocce dolomitiche, mentre la pirite prevale vicino agli scisti. Piuttosto rare sono le zone costituite da misti di pirite ed ossidi di ferro. La mineralizzazione ha interessato la fascia milonitizzata sul contatto fra scisti e dolomie, sostituendo prevalentemente le parti carbonatiche; clasti di quarziti e filladi, come pure frammenti arrotondati di calcare dolomitico si rinvenivano frequentemente nel minerale (Fig. 2.14) e furono interpretati da Carmignani *et al.* (1976) come residui di sostituzione metasomatica, in accordo con il loro modello epigenetico di messa in posto delle mineralizzazioni.



Fig. 2.14 – Residuo di sostituzione di calcare dolomitico nella magnetite. Questo campione, raffigurato in Carmignani *et al.*, (1976), fu raccolto il 5 maggio 1972 dall'ingegner Gabor Dessau (1907–1983) ed è oggi conservato nella collezione Dessau presso la sezione di Mineralogia del Museo di Storia Naturale dell'Università di Pisa, numero di catalogo # 4510. Foto A. Fazio.

I minerali metallici principali sono pirite e magnetite con subordinate arsenopirite, sfalerite e pirrotina. I minerali di ganga sono dolomite, calcite, siderite, quarzo e “clorite”. Cioffi (1991) ha suddiviso il corpo minerario in due *facies*:

- 1) a pirite prevalente con quantità minori di pirrotina;
- 2) a magnetite prevalente, con subordinati sfalerite, pirrotina e arsenopirite.

La pirite forma lenti quasi monomineraliche, con tessitura microgranulare. Al microscopio si presenta come un aggregato massivo molto fratturato, con tessitura granoblastica e giunzioni triple a 120°. Laddove i processi di fratturazione sono stati più intensi, la pirite si presenta

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

come sotto forma di clasti di dimensioni variabili immersi nei minerali di ganga. Al contatto con la dolomia la pirite forma cristalli idiomorfi con *habitus* pentagonododecaedrico e dimensioni comprese tra i 10 e i 50 μm (Cioffi, 1991). Anche la magnetite forma lenti massive, notevolmente fratturate e interessate da vene di siderite le quali riempiono due sistemi di fratture principali ortogonali fra loro, con solfuri accessori (arsenopirite, pirrotina e sfalerite).

Da un punto di vista mineralogico, le prime ricerche sono iniziate a metà anni Duemila e hanno portato alla identificazione di oltre 50 specie mineralogiche differenti (Fig. 2.15; Tabella 2.2).

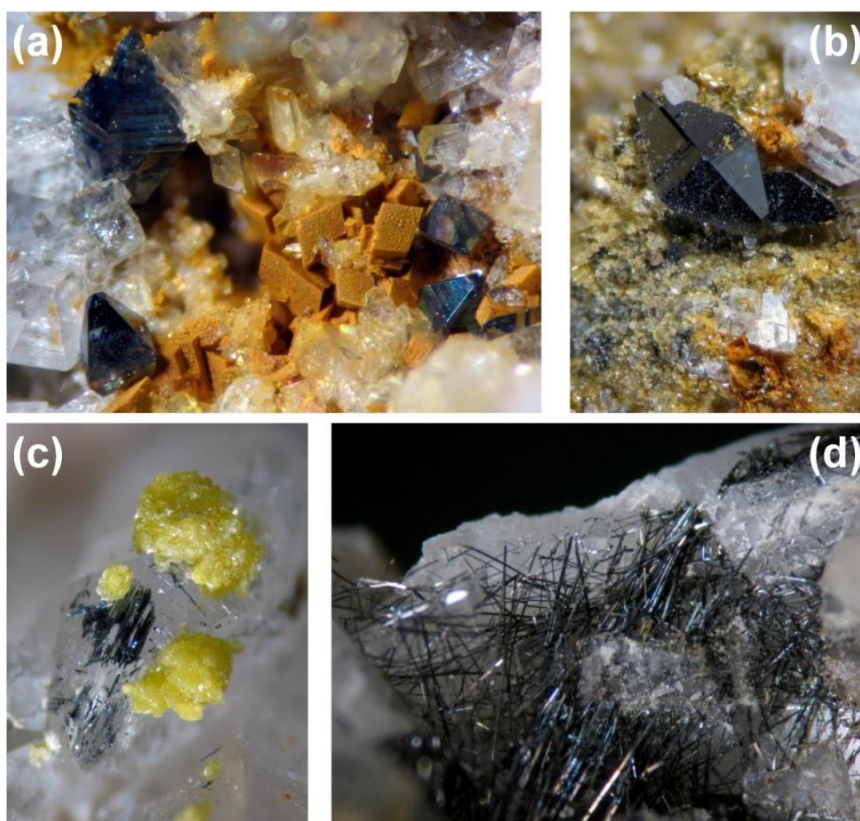


Fig. 2.15 – Alcune specie mineralogiche identificate nel complesso minerario della Cava del Ferro. (a, b): anatasio, in individui bipiramidali blu fino a 1 mm con carbonati romboedrici limonitizzati (a) e “adularia”. Livello 675 (Ribasso Ing. Cortese). (c) Mimetite, aggregati globulari di cristalli gialli fino a 0.5 mm su quarzo contenente inclusioni aciculari nere di un solfosale non identificato. Livello 675 (Ribasso Ing. Cortese). (d) Jamesonite, cristalli aciculari fino a 5 mm con dolomite. Livello 720.

I campionamenti effettuati nell’area di Fornovolasco hanno quindi rivelato la presenza di interessanti associazioni mineralogiche, portando al ritrovamento di specie rare, talvolta ben cristallizzate, e alla scoperta di un nuovo minerale, la volaschioite (Biagioni *et al.*, 2011), un ossi-idrossi-solfato idrato di ferro trivalente sino a oggi esclusivo di questa località. Proprio le associazioni a solfati, derivanti dall’alterazione della pirite, rappresentano un’interessante campo di studio.

Tabella 2.2.– Specie mineralogiche identificate nell'area di Fornovolasco

Elementi nativi					
Zolfo	S	[1]			
Solfuri e solfosali					
Arsenopirite	FeAsS	[1]	Mackinawite	(Fe,Ni) ₈ S ₈	[6]
Boulangerite	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	[1]	Meneghinite	CuPb ₁₃ Sb ₇ S ₂₄	[1]
Bournonite	CuPbSbS ₃	[1]	Pirite	FeS ₂	[1]
Calcopirite	CuFeS ₂	[1]	Pirrotina	Fe _{1-x} S	[1]
Galena	PbS	[1]	Sfalerite	ZnS	[1]
Jamesonite	FePb ₄ Sb ₆ S ₁₄	[1,2]	Stibnite	Sb ₂ S ₃	[1]
Jaskólskiite	Cu _x Pb _{2+x} (Sb,Bi) _{2-x} S ₆	[1]	Tetradrite	Cu ₆ Cu ₄ (Fe,Zn) ₂ Sb ₄ S ₁₃	[1]
Ossidi e idrossidi					
Anatasio	TiO ₂	[1]	Goethite	FeO(OH)	[1]
“Bindheimite”	Pb ₂ Sb ₂ O ₆ O	[1]	Magnetite	FeFe ₂ O ₄	[1]
Bottinoite	Ni[Sb(OH) ₆] ₂ ·6H ₂ O	[1]	Opale	SiO ₂ ·nH ₂ O	[1]
Ematite	Fe ₂ O ₃	[1]	Rutilo	TiO ₂	[1]
Carbonati					
Aragonite	CaCO ₃	[1]	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	[1]
Beyerite	Ca(BiO) ₂ (CO ₃) ₂	[1]	Idrozincite	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	[1]
Bismutite	(BiO) ₂ CO ₃	[1]	Malachite	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	[1]
Calcite	CaCO ₃	[1]	Siderite	FeCO ₃	[1]
Cerussite	PbCO ₃	[1]			
Solfati					
Allume-(K)	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	[3]	Krausite	KFe(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	[6]
Alotrichite	FeAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O	[1]	Melanterite	FeSO ₄ ·7H ₂ O	[1]
Alunogeno	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O	[6]	Magnesiocopiapite	MgFe ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O	[6]
Barite	BaSO ₄	[1]	Pickeringite	MgAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O	[6]
Copiapite	FeFe ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O	[1]	Romboclasio	(H ₂ O ₅)Fe(SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	[6]
Coquimbite	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	[6]	Römerite	FeFe ₂ (SO ₄) ₄ ·14H ₂ O	[6]
Epsomite	MgSO ₄ ·7H ₂ O	[6]	Volaschioite	Fe ₄ (SO ₄)O ₂ (OH) ₆ ·2H ₂ O	[1]
Fibroferrite	Fe(SO ₄)(OH)·5H ₂ O	[3]	Voltaite	K ₂ Fe ₅ Fe ₃ Al(SO ₄) ₁₂ ·18H ₂ O	[3]
Gesso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	[1]	Wilcoxite	MgAl(SO ₄) ₂ F·17H ₂ O	[6]
Fosfati e arseniati					
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)	[1]	Farmacosiderite	KFe ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·5H ₂ O	[5]
Bariofarmacosiderite	Ba _{0.5} Fe ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·5H ₂ O	[1]	Mimetite	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	[1]
Edifane (?)	Ca ₂ Pb ₃ (AsO ₄) ₃ Cl	[5]	Ximengite	Bi(PO ₄)	[1,4]
Eritrite	Co ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	[1]			
Silicati					
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	[1]	Quarzo	SiO ₂	[1]
“Clorite”		[1]	Stilpnomelano	KFe ₈ (Si,Al) ₁₂ (O,OH) ₃₆ ·2H ₂ O	[7]
Epidoto	Ca ₂ Al ₂ Fe(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)	[1]	“Tormalina”		[1]
K-feldspato	KAlSi ₃ O ₈	[1]			

[1] Biagioni *et al.* (2008); [2] Orlandi *et al.* (2008); [3] Biagioni *et al.* (2010a); [4] Biagioni *et al.* (2010b); [5] dati inediti; [6] questa tesi; [7] Cioffi, 1991. In grassetto, le specie mineralogiche studiate in questa tesi.

3. Metodologie analitiche

Il seguente lavoro di tesi si è articolato in tre principali fasi:

- campionamento della pirite e delle associazioni a solfati presenti nel sito minerario abbandonato della Cava del Ferro, presso Fornovolasco (Fabbriche di Vergemoli, Lucca), effettuato nei mesi di aprile e ottobre 2015;
- esame con microscopia a luce riflessa, microscopia elettronica a scansione e spettrometria micro-Raman di due campioni rappresentativi della mineralizzazione a pirite, dalla cui alterazione derivano le associazioni a solfati;
- caratterizzazione cristallografica delle specie mineralogiche appartenenti all'associazione a solfati.

Quest'ultimo punto ha rappresentato il fulcro del lavoro di tesi.

Secondo l'*International Mineralogical Association* (IMA), la definizione di minerale è la seguente: “*a mineral is an element or chemical compound that is normally crystalline and that has been formed as a result of geological processes*” (Nickel, 1995). Il loro studio pertanto non può prescindere da indagini chimiche e diffrattometriche, atte a verificarne la composizione chimica e la cristallinità.

Lo studio delle specie mineralogiche è iniziato con un esame alla mesoscala e al microscopio binoculare dei campioni, finalizzata al riconoscimento delle proprietà fisiche quali colore, lucentezza, frattura, sfaldatura e abito dei cristalli. Questo ha consentito di individuare le possibili fasi presenti. Di esse sono stati selezionati frammenti da sottoporre a preliminari indagini diffrattometriche, sia mediante camera Gandolfi che, se possibile, con diffrattometro di cristallo singolo. Ulteriori indagini preliminari sono state condotte attraverso un microscopio elettronico a scansione con accoppiato un dispositivo per l'analisi in dispersione di energia.

Una volta individuate le specie presenti, qualora fossero adatte a studi con tecniche di cristallo singolo, è stata effettuata una raccolta di dati di intensità al fine di poter risolvere e/o raffinare le loro strutture cristalline.

Infine, una serie di campioni sono stati inglobati in resina epossidica e lucidati in modo da poter essere sottoposti ad analisi chimiche quantitative in microsonda elettronica. A causa della solubilità in H₂O di queste fasi, la loro lucidatura è stata effettuata utilizzando del petrolio bianco.

Nelle prossime pagine descriveremo brevemente i vari metodi analitici utilizzati nel corso di questa tesi.

3.1. Analisi chimiche

Una delle informazioni necessarie per la caratterizzazione di ogni singolo campione è rappresentata dalla sua composizione chimica. Essa è stata ottenuta tramite due principali tecniche analitiche:

- microscopia elettronica a scansione accoppiata con uno spettrometro a dispersione di energia (EDS);
- microsonda elettronica operante in dispersione di lunghezza d'onda (WDS).

SEM-EDS

Questo strumento è formato dall'unione di un microscopio elettronico a scansione (SEM, *Scanning Electron Microscope*) con un dispositivo per la microanalisi in dispersione di energia (EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*). Il campione è bombardato mediante un fascio elettronico sottoposto a una differenza di potenziale di 20 kV. L'interazione elettroni - campione è all'origine di vari fenomeni che possono essere utilizzati per ottenere informazioni sulla chimica del campione e per raccogliere immagini dettagliate della morfologia superficiale dell'oggetto. Un primo tipo di segnale è costituito dagli elettroni secondari (SE, *Secondary Electrons*); si tratta di elettroni con energia inferiore ai 50 eV, emessi dalla porzione superficiale del campione. Pertanto essi sono il segnale usato per lo studio della morfologia del campione stesso. Un altro tipo di segnale è rappresentato dagli elettroni retrodiffusi (BSE, *Back-Scattered Electrons*), ossia quella porzione del fascio incidente che è riflessa dal campione. Hanno energie comprese fra 50 eV sino a quella di incidenza. La quantità di BSE emessi dipende, oltre che dalla morfologia della superficie del campione, anche dal numero atomico medio degli atomi costituenti l'esemplare esaminato. Questo fatto consente di individuare eventuali disomogeneità composizionali all'interno del campione studiato. Infine un ulteriore segnale che si origina per l'interazione fra il fascio elettronico e gli atomi del campione è rappresentato da raggi X caratteristici che, raccolti mediante un cristallo di Si drogato con Li, consentono di conoscere la composizione chimica della porzione di campione bombardata dagli elettroni. Lo spettrometro opera, come detto sopra, in modalità EDS e riceve simultaneamente tutti i fotoni della radiazione X, separandoli successivamente in funzione delle loro energie.

Le analisi semiquantitative sui campioni studiati sono state effettuate utilizzando un SEM-EDS (presso il dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa) con le seguenti condizioni sperimentali: differenza di potenziale applicata 20 Kv e dimensioni del fascio 5 μm .

Microsonda elettronica

La caratterizzazione chimica quantitativa dei solfati di Fe di Fornovolasco è stata tentata presso l'“*Eugen F. Stumpfl Laboratory*” dell'Università di Leoben, Austria, utilizzando una microsonda elettronica Superprobe Jeol JXA 8200. I fenomeni d'interazione fra il fascio elettronico e il campione sono i medesimi già descritti per il sistema SEM-EDS. La differenza consiste nel fatto che la microsonda esegue una spettroscopia in dispersione di lunghezza d'onda (sistema WDS, *Wavelength Dispersive Spectrometry*) anziché in dispersione di energia. Lo spettrometro contiene una serie di cristalli analizzatori curvi che si muovono lungo il cerchio di focalizzazione (o cerchio di Rowland) secondo differenti angoli e riflettono i raggi X emessi dal campione secondo la nota equazione di Bragg, focalizzandoli in un contatore. In questo modo si ha un'alta risoluzione nella separazione delle varie lunghezze d'onda, consentendo analisi chimiche quantitative accurate. Passo essenziale nella raccolta di dati chimici è la scelta di appropriati standard, quanto più possibili simili al campione da investigare, con i quali il campione stesso possa essere confrontato.

Tuttavia i dati ottenuti, a causa di una cattiva preparazione dei campioni e dell'instabilità degli stessi sotto al fascio elettronico, non hanno fornito dei valori adeguati per poter definire una composizione chimica quantitativa accettabile.

3.2. Microscopia ottica a luce riflessa

Per lo studio ottico dei campioni di pirite è stato usato un microscopio ottico binoculare (Zeiss Axioplan) a luce riflessa che ha consentito di determinare le relazioni tessiturali e alcune proprietà ottiche dei campioni esaminati. Le osservazioni al microscopio ottico sono effettuate usando luce polarizzata; in particolare i materiali trasparenti alla luce sono studiati con ottiche a trasmissione mentre i minerali opachi sono studiati con ottiche a riflessione. In quest'ultimo caso il fascio di luce incidente sul campione viene riflesso dalla superficie ed indirizzato verso l'oculare senza attraversare il materiale.

3.3. Analisi diffrattometriche

Un cristallo è caratterizzato dalla ripetizione, secondo le traslazioni reticolari, di un aggregato di atomi o ioni; la determinazione della struttura del cristallo, quindi, implica la definizione sia del periodo di ripetizione, ossia del reticolo, sia della disposizione spaziale degli atomi o ioni che costituiscono il motivo associato a ciascun punto reticolare. La diffrazione di raggi X

è un utilissimo strumento per la definizione dei due aspetti ora ricordati attraverso la determinazione delle direzioni di diffrazione e delle intensità delle onde diffratte. Tali direzioni sono funzione degli aspetti geometrici della cella elementare e pertanto dalla conoscenza delle direzioni di diffrazione è possibile ottenere informazioni sul tipo di cella e sulle sue dimensioni.

L'intensità delle onde diffratte dipende invece dalla distribuzione spaziale degli elettroni (che sono le entità fisiche che diffondono i raggi X) e pertanto dalla misura delle intensità dei singoli riflessi è possibile ottenere informazioni sulla distribuzione degli atomi (o ioni) all'interno della cella elementare.

Esistono varie tecniche per compiere le indagini diffrattometriche che differiscono per:

- tipologia di sorgente dei raggi X;
- tipologia del campione (polveri o cristallo singolo);
- uso di radiazioni poli- o monocromatiche;
- geometria dell'apparecchiatura;
- mezzo di rilevazione (pellicola fotografica, contatori a gas o a scintillazione, rilevatori areali, ecc.).

Nel corso di questa tesi di laurea, abbiamo utilizzato sorgenti di raggi X convenzionali con tecniche sia di polveri che di cristallo singolo, in funzione della tipologia di campione utilizzato. Di seguito sono descritte le tecniche utilizzate.

Camera Gandolfi

Le analisi preliminari sui frammenti cristallini sono state eseguite utilizzando un diffrattometro con camera Gandolfi e hanno rappresentato un utile mezzo diagnostico per l'identificazione delle fasi mineralogiche presenti nei campioni analizzati. Mediante la camera Gandolfi è possibile applicare il metodo delle polveri anche a un cristallo singolo attraverso la rotazione attorno a due assi posti a 45° l'uno dall'altro. La registrazione degli effetti di diffrazione avviene su pellicola; su di essa compaiono archi di circonferenza, simmetrici rispetto ai fori di entrata e di uscita dei raggi X, rappresentanti i coni di diffrazione dei vari piani reticolari. Misurando la distanza, sulla "mezzeria" della pellicola, fra gli archi simmetrici e conoscendo il diametro della camera utilizzata, si risale al valore dell'angolo di diffrazione θ ; applicando l'equazione di Bragg si calcola infine il valore della corrispondente distanza d_{hkl} . I tempi di esposizione dei vari campioni sottoposti ai raggi X sono stati variabili, in funzione della qualità degli stessi. In generale i diffrattogrammi sono stati ottenuti tramite esposizione di 48 ore alla radiazione Cu K α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) con camera Gandolfi di diametro

pari a 114.6 mm (Fig. 3.1). Ogni pellicola così ottenuta è stata sottoposta a scansione a 300 dpi (*dots per inch*; risoluzione pari a circa 0.05 mm) ed elaborata con il programma X-RAY (O'Neill *et al.*, 1993) al fine di ottenere un set di dati “*I*-2 θ ”. Attraverso una successiva elaborazione con il programma WINFIT (Krumm, 1997) è stato ottenuto un diagramma “*I*- d_{hkl} ” che ci ha consentito di identificare le fasi esaminate.

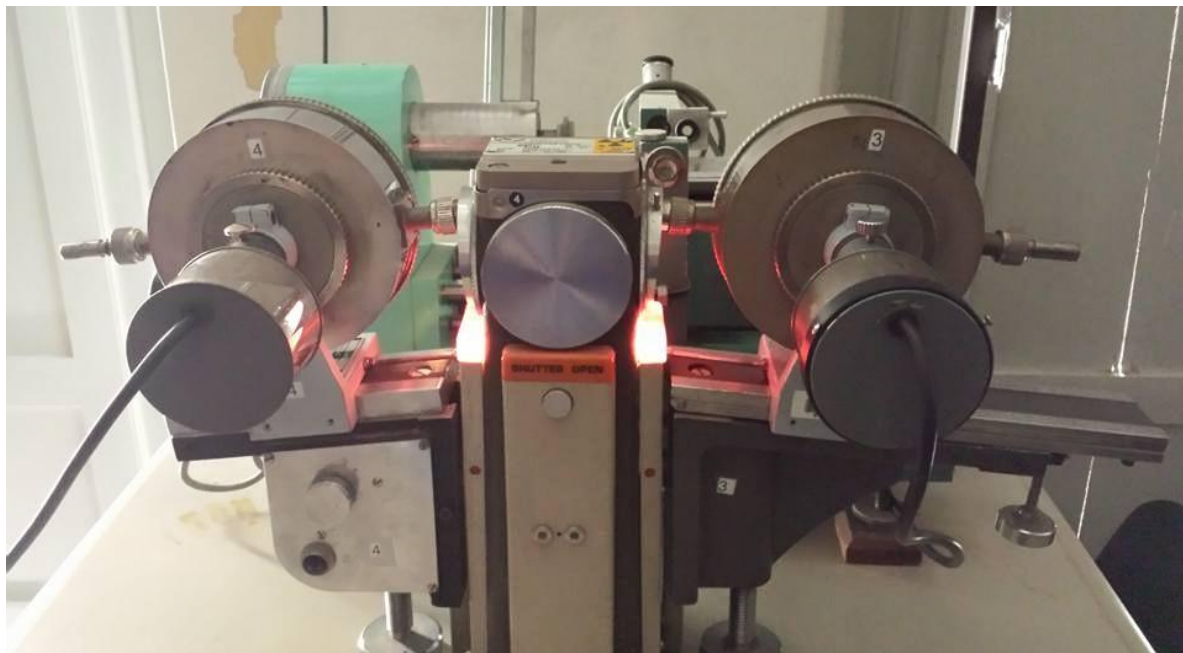


Fig. 3.1 – Camere Gandolfi da 114.6 mm in dotazione presso il Laboratorio Raggi X.

Raccolta di dati d'intensità con diffrattometro per cristallo singolo

Le analisi effettuate su cristalli singoli sono state eseguite utilizzando un diffrattometro Bruker Smart Breeze equipaggiato con un rivelatore areale CCD raffreddato ad aria (Fig. 3.2). Il CCD lavora a una temperatura di -25°C. Il generatore opera a 50 kV e 30 mA, con radiazione Mo $K\alpha$ monocromatizzata con un cristallo di grafite. Il cristallo da studiare, precedentemente montato su una fibra di vetro o altro materiale amorfo (es. fibra di carbonio), è stato posizionato su una testina goniometrica ed opportunamente posizionato al centro del fascio di raggi X incidenti. Gli effetti di diffrazione così prodotti giungono al rivelatore areale. La distanza di lavoro *detector*-campione è stata mantenuta a 50 mm per tutti i campioni analizzati. Le scansioni sono fatte muovendo i cerchi ω e φ . Il sistema di acquisizione raccoglie gli effetti di diffrazione consentendo l'indicizzazione dei riflessi e il raffinamento dei parametri di cella, permettendo così l'identificazione del campione in studio. È possibile raccogliere anche i dati di intensità della diffrazione, al fine della soluzione e/o del raffinamento strutturale con opportuni software (es. *Shelx-97* – Sheldrick, 2008).

Utilizzando i dati ottenuti dai raffinamenti strutturali è stato possibile calcolare i bilanci di valenza relativi alle fasi studiate nel seguente lavoro di tesi. Questi valori sono stati ottenuti, sia per i cationi sia per gli anioni, utilizzando la formula proposta da Brese e O'Keeffe (1991) ovvero $v_{ij} = \exp [(R_{ij} - d_{ij}) / b]$, dove v_{ij} indica la valenza del legame tra due atomi i e j ; R_{ij} corrisponde ad un parametro del legame, raccomandato dagli stessi autori, tabulato nell'articolo precedentemente citato. Il parametro d_{ij} corrisponde alle distanze ottenute dai raffinamenti strutturali. Infine, b è una costante universale che vale 0.37.

I contributi del legame ad idrogeno nella stabilità della struttura sono stati ottenuti utilizzando l'equazione $s = [O \dots O / 2.17]^{-8.2} + 0.06$ proposta da Ferraris e Ivaldi (1988). Anche in questo secondo caso le distanze O...O sono state ottenute dai raffinamenti strutturali effettuati sui campioni studiati.

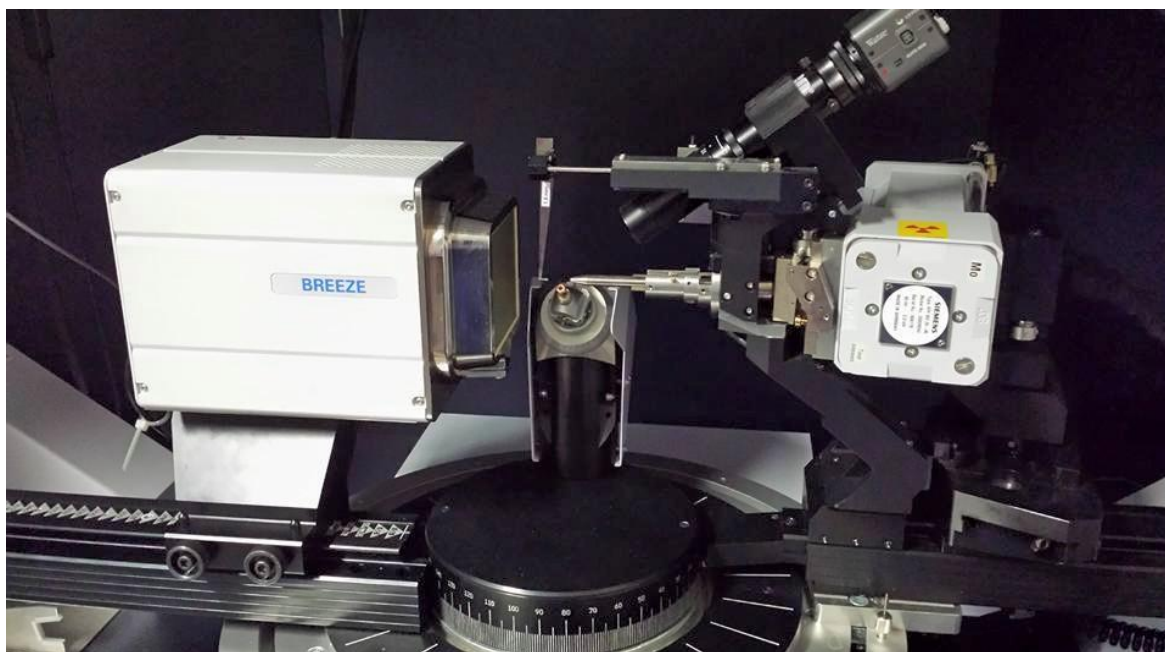


Fig. 3.2 – Diffrattometro per cristallo singolo in dotazione presso il Laboratorio Raggi X.

3.4. Analisi spettroscopiche

Spettroscopia micro-Raman

I campioni di solfati sono stati caratterizzati anche tramite spettroscopia micro-Raman, utilizzando uno spettrometro micro-Raman Horiba XploRA Plus solidale e integrato con un microscopio Olympus BX41 (Fig. 3.3). La radiazione incidente è rappresentata da un laser a stato solido con lunghezza d'onda $\lambda = 532$ nm, la cui potenza è controllata mediante una serie di filtri di densità. La risoluzione laterale e verticale è dell'ordine di pochi μm . Prima di ogni acquisizione, il sistema è stato calibrato utilizzando la banda a 520.6 cm^{-1} del Si; gli spettri

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

sono stati raccolti con acquisizioni multiple (da 2 a 6), con tempi di conteggio variabili fra 20 e 180 s. Il *range* degli spettri raccolti per i solfati studiati è compreso tra 100 e 4000 cm^{-1} con una risoluzione spettrale di 2-3 cm^{-1} .

Gli spettri ottenuti non hanno subito alcun trattamento e le bande sono state individuate utilizzando il programma *Fityk* 0.9.8 (Wojdź, 2010).

La spettroscopia micro-Raman è una spettroscopia vibrazionale che sfrutta l'interazione fra una radiazione luminosa monocromatica e la materia, studiando il comportamento vibrazionale dei sistemi molecolari. La maggior parte della radiazione incidente esce dal campione senza modifiche mentre una piccola frazione, stimabile attorno a 10^{-3} , viene diffusa. Di questa, la massima parte subisce una diffusione elastica (senza cambiamento di energia), nota come diffusione Rayleigh; soltanto una piccola parte (circa 10^{-6} del fascio incidente) viene diffusa in maniera anelastica. Quest'ultimo processo prende il nome di diffusione Raman. L'energia della luce diffusa è analizzata tramite uno spettrometro e i picchi Raman appaiono come deboli picchi spostati rispetto alla linea della diffusione Rayleigh. Poiché lo spettro vibrazionale è funzione delle forze interatomiche, esso sarà sensibile alla struttura e ai legami presenti nel composto studiato. Inoltre, la presenza di particolari bande può consentire di ipotizzare la presenza di certi gruppi strutturali. La spettroscopia micro-Raman consente di eseguire analisi *in situ* non distruttive, senza una preventiva preparazione del campione, che può quindi essere in seguito utilizzato per altre indagini strumentali.

Negli spettri dei solfati sono individuabili tre tipi di modi vibrazionali (Buzgar *et al.*, 2009) dovuti a:

- vibrazioni M–O (M indica, in modo generico, cationi metallici coordinati con gli O);
- vibrazioni del gruppo SO_4 ;
- vibrazioni delle molecole di H_2O .

I modi vibrazionali dei cationi M–O negli spettri Raman studiati si trovano nella regione sotto i 400 cm^{-1} . Queste bande sono dovute alle vibrazioni dei legami tra i cationi metallici e gli ossigeni del gruppo solfato o delle molecole di H_2O coordinate ai cationi.

I gruppi SO_4 sono caratterizzati da quattro modi vibrazionali fondamentali ovvero lo *stretching* simmetrico ν_1 a 981 cm^{-1} , il *bending* asimmetrico ν_2 a 451 cm^{-1} , lo *stretching* asimmetrico ν_3 a 1104 cm^{-1} e infine il *bending* asimmetrico ν_4 a 613 cm^{-1} .

I modi vibrazionali delle molecole di H_2O si trovano nella parte finale dello spettro tra 3000 e 4000 cm^{-1} e sono: lo *stretching* simmetrico ν_1 ; lo *stretching* asimmetrico ν_3 e il *bending* ν_2 .

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)



Fig. 3.3 – Spettrometro micro-Raman solidale con un microscopio Olympus BX41 in dotazione presso il Laboratorio Raggi X.

4. L'alterazione della pirite

Pirite, marcasite e pirrotina sono i solfuri di ferro più comuni presenti in natura. Per interazione con atmosfera, idrosfera e biosfera queste fasi vanno incontro a processi di ossidazione. Bisogna inoltre tener presente che la stabilità dei solfuri varia considerevolmente in funzione della composizione del solfuro stesso, dell'associazione mineralogica in cui si trova e delle condizioni in cui si svolgono i processi di alterazione. La chimica ideale della pirite è rappresentata dalla formula FeS_2 , che difficilmente è presente nei campioni naturali. Abrais *et al.* (2004) hanno osservato che la pirite possiede una composizione chimica molto variabile. Contiene, infatti, una serie di elementi minori e in traccia che possono sostituire sia il Fe che lo S. Tra gli elementi minori (generalmente presenti in quantità facilmente rilevabili ovvero >1 wt%), si possono includere As, Co e Ni mentre tra gli elementi in traccia (<1 wt%) sono stati individuati Ag, Bi, Cd, Hg, Mo, Pb, Pd, Pt, Ru, Sb, Se, Te, Tl e Zn. Le sostituzioni che possono verificarsi nel reticolo della pirite possono essere sia stechiometriche, come ad esempio Co^{2+} o Ni^{2+} per Fe^{2+} o la sostituzione del Se o del Te nell'anione disolfuro, sia non stechiometriche. In questo secondo caso gli autori hanno soffermato la propria attenzione sulla sostituzione dell'As al posto dello S. La diversa valenza tra questi elementi può portare a cambiamenti rilevanti nelle proprietà elettriche del minerale. Abrais *et al.* (2004) hanno osservato che l'introduzione di As nel reticolo rende la pirite metastabile, favorendo la sostituzione dei quest'ultimo elemento con altri metalli trivalenti o altri elementi in traccia che possono distorcere il reticolo rendendola dunque più reattiva. Questi autori hanno stilato una scala di reattività della pirite utilizzando come parametro il potenziale di riposo, ovvero la differenza di potenziale tra l'interfaccia minerale e una soluzione quando la superficie minerale è all'equilibrio elettrico rispetto ai processi elettrochimici.

Sulla base del confronto del potenziale di riposo, ottenuto dagli esperimenti di dissoluzione, la pirite risulta essere il solfuro meno reattivo; seguito dalla calcopirite, dalla sfalerite, dalla covellite, dalla bornite, dalla galena, dall'argentite, dalla stibnite e infine dalla molibdenite. Quindi secondo Abrais *et al.*, (2004) più alto sarà il potenziale di riposo più sarà difficile ossidare il minerale e quindi più sarà stabile.

4.1. Struttura della pirite

La pirite è il dimorfo cubico del composto FeS_2 . Si tratta di un disolfuro di Fe con struttura tipo NaCl, in cui al posto del Cl è localizzato un "manubrio" di due atomi di zolfo (S_2)²⁻ (Fig.

4.1). Ogni atomo di ferro è legato ottaedricamente a sei atomi di S e ciascun atomo di S è in coordinazione tetraedrica, essendo legato a un atomo di S e tre di Fe (Bayliss, 1977).

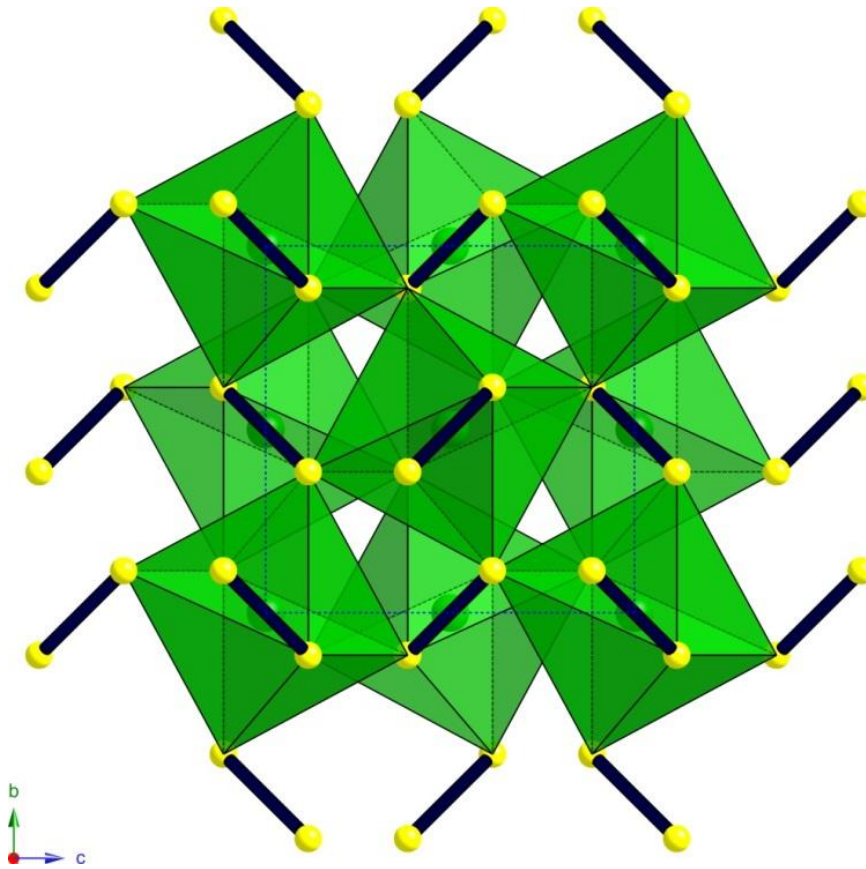
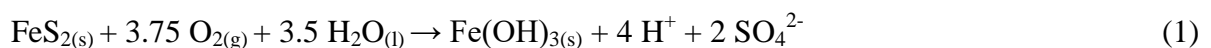


Fig 4.1 – Struttura della pirite vista lungo [100]. Poliedri verdi = sito Fe; cerchi gialli = sito S. Si osservi la presenza di legami S–S.

4.2. Il processo di alterazione della pirite

L'ossidazione di questo disolfuro di ferro è un complesso processo (bio)-geochimico che include diverse reazioni di ossidazione, riduzione, idrolisi e la formazione di ioni complessi controllati dalla solubilità e dagli effetti cinetici (Bigham *et al.*, 1992). Il meccanismo di ossidazione della pirite è stato ampiamente studiato ed è generalmente semplificato dalla seguente reazione:



La reazione (1) suggerisce come l'ossigeno e l'acqua siano la forza trainante dell'ossidazione della pirite e che sia lo zolfo sia il ferro ferroso siano soggetti a ossidazione. Il tasso di ossidazione è dipendente non solo dalla disponibilità di O_2 e H_2O ma anche dalla temperatura,

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

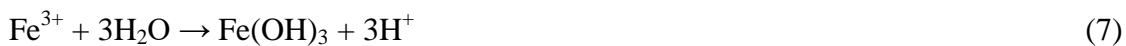
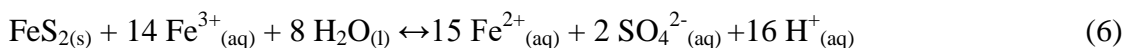
dal pH e dalla presenza di comunità batteriche ferro- o solfoossidanti (Nordstrom, 1982). I prodotti finali sono l'idrossido ferrico insolubile e l'acido solforico. Si possono inoltre formare altri ossi-idrossidi insolubili, come la goethite, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, e (raramente) la lepidocrocite, $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (Bigham *et al.*, 1992). In realtà la reazione (1) così espressa è una semplificazione, perché l'ossidazione della pirite e la precipitazione del Fe sono processi solitamente separati nello spazio e nel tempo (Bigham *et al.*, 1992). L'ossidazione di S_2^{2-} e del Fe^{2+} non avviene simultaneamente perché lo S è più facilmente ossidabile come si può osservare dalle seguenti reazioni:



Lo S si ossida da -1 (nella pirite) a +6 (nei solfati) attraverso la formazione di solfo-anioni intermedi (non è possibile trasferire $7 e^-$ in un singolo *step*) che però si ossidano in maniera talmente rapida da essere difficilmente determinabili analiticamente (Nordstrom, 1982). Alcuni di questi solfo-anioni intermedi sono i solfiti (SO_3^{2-}), i tiosolfati ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e i politionati ($\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$). La reazione (1) si può considerare come una complessa serie di reazioni, in cui nella fase iniziale, a condizioni di pH vicini alla neutralità e quindi non favorevoli all'attività dei microorganismi acidofili, l'ossidazione è favorita dall'interazione della pirite con l'acqua e l'ossigeno (Bigham *et al.*, 1992). I primi prodotti di questa reazione (4) sarebbero costituiti da ferro ferroso e ioni solfato in soluzione con rilascio di ioni H^+ :



Il $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ rilasciato può essere ulteriormente ossidato ed idrolizzato (5), precipitando infine come ossi-idrossido di Fe amorfo o cristallino secondo le seguenti reazioni (6, 7):



In alternativa possono precipitare fasi idrossi-solfatiche di ferro che risentono delle differenti quantità di $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ rilasciati (Bigham *et al.*, 1992). Nella Fig. 4.2 è mostrato il confronto tra la velocità di ossidazione del Fe^{2+} a Fe^{3+} in funzione della variazione del pH e delle reazioni che si verificano nei sistemi naturali.

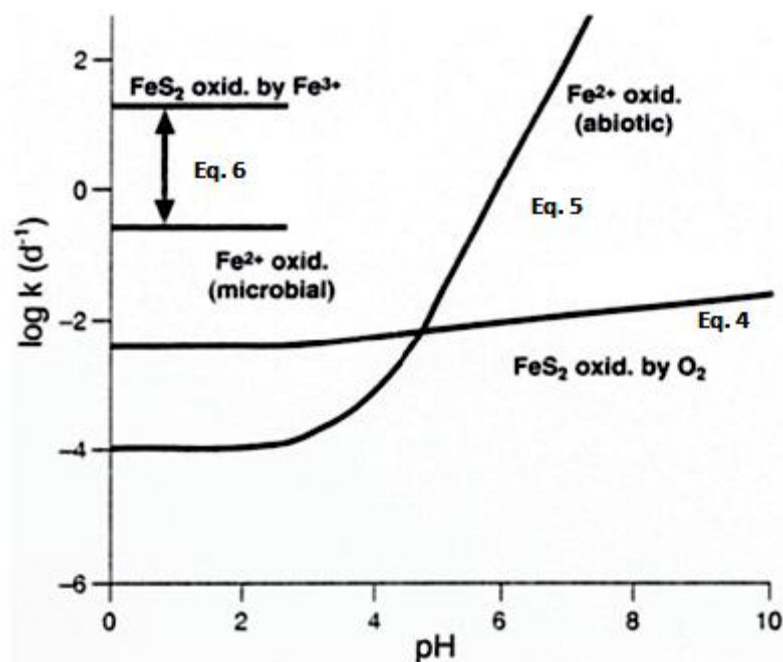


Fig. 4.2 – Comparazione tra la velocità di ossidazione della pirite ad opera dell'ossigeno (in condizioni biotiche e abiotiche) e del Fe^{3+} (da Bigham *et al.*, 1992).

In particolare si può osservare (Eq. 5) che il Fe^{2+} , rilasciato durante le prime fasi della decomposizione della pirite, può essere ulteriormente ossidato dall'ossigeno in condizioni abiotiche (Bigham *et al.*, 1992). In quest'ultimo caso l'ossidazione del Fe^{2+} procede velocemente a valori di pH superiori a 4 assumendo la forma di un ramo di iperbole rivolta verso l'alto. Sempre dalla Fig. 4.2, emerge che a valori bassi di pH , in condizioni ossidanti e in presenza di batteri solfo-ossidanti, l'ossidazione è scarsa. Nel grafico (Eq. 6) si può osservare, a valori di $\text{pH} < 3$, come la velocità dell'ossidazione della pirite sia elevata quando siamo in presenza di Fe^{3+} (Bigham *et al.*, 1992). Questa grande variazione nella velocità della reazione, in condizioni acide, è legata al fatto che il ferro ferrico in soluzione ossida molto più velocemente la pirite, in accordo con la stechiometria della reazione 6 (Bigham *et al.*, 1992). Quest'ultima reazione è dunque molto più veloce di quando l'ossidante è l'ossigeno. Significative concentrazioni di Fe^{3+} in soluzione si hanno solo in condizioni di basso pH a causa della bassa solubilità del ferro ferrico idrolizzato a $\text{pH} > 4$ (Bigham *et al.*, 1992). La reazione di ossidazione del Fe^{2+} mediata dal Fe^{3+} è efficiente ma di fatto ne determina il completo consumo. Nordstrom *et al.* (1982) hanno soffermato la propria attenzione sull'importanza dell'attività batterica nella continua produzione di Fe^{3+} necessario per garantire il processo di ossidazione della pirite. Nelle acque acide di miniera sono state isolate varie specie di microrganismi appartenenti al genere *Thiobacillus*; le specie più importanti sono *T. ferroxidans* (capace di ossidare sia il Fe^{2+} che lo S), *T. thiooxidans* (che ossida lo

zolfo) e *T. acidophilus* (che ossida lo zolfo ma non il Fe^{2+}). Il *T. ferroxidans* è un microrganismo acidofilo che ricava l'energia necessaria per la sua crescita dall'ossidazione dello zolfo o del ferro. Quest'ultimo microrganismo è stato riconosciuto come il principale catalizzatore dell'ossidazione della pirite; potendo accelerare l'ossidazione degli ioni ferrosi da cinque a sei ordini di grandezza in più rispetto al tasso inorganico, fornendo così un modo rapido di rigenerazione del Fe^{3+} . Dai processi di alterazione della pirite si generano dei sistemi di drenaggio acido (AMD), ovvero delle soluzioni acquose acide ricche di metalli che possono avere un forte impatto ambientale sia sui corpi idrici recettori, sia sulla falda acquifera che sul suolo. Questi AMD hanno un pH acido potenzialmente letale per la flora e la fauna e sono caratterizzati da una forte torbidità dovuta alla precipitazione di composti metallici (principalmente ossidi e idrossidi), che hanno un effetto negativo in quanto ostacolano l'attività fotosintetica della flora e ricoprono i fondali dei corpi idrici recettori privando la fauna di fonti di nutrimento (Tesser, 2012). I metalli in soluzione dipendono dalla composizione delle associazioni mineralogiche che sono sottoposte ai processi di ossidazione e dagli elementi in traccia contenuti nella pirite.

4.3. Genesi delle associazioni a solfati

Dalle soluzioni acquose acide generatesi nel processo di alterazione dei solfuri di ferro (pirite e pirrotina *in primis*) possono precipitare complesse associazioni di fasi secondarie in massima parte rappresentate da solfati. La mineralogia dei solfati che precipitano dipende da innumerevoli fattori tra cui ricordiamo: le condizioni climatiche, la temperatura, l'umidità relativa, il pH e la composizione chimica delle soluzioni di partenza (Joeckel *et al.*, 2007).

Quasi tutti questi minerali secondari contengono Fe^{2+} , Fe^{3+} (o la combinazione di entrambi) e/o Al^{3+} . Alcuni possono inoltre incorporare K^{1+} , Na^{2+} o Mg^{2+} derivanti dai processi di alterazione delle rocce di ganga (Joeckel *et al.*, 2007). Questi solfati sono generalmente idrati ed altamente solubili in acqua. Generalmente precipitano in periodi secchi e specialmente nell'interfaccia tra la zona satura e quella areata (Nordstrom, 1982). Possono essere osservati in grandi volumi solo ed esclusivamente in determinate condizioni ambientali che ne limitano o ne proibiscono la dissoluzione a seguito della percolazione delle acque meteoriche (Joeckel *et al.*, 2007). Nella Fig. 4.3 sono riportati i minerali secondari che più frequentemente si possono formare dalle reazioni di ossidazione della pirite e della pirrotite (Hammarstrom *et al.*, 2005).

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

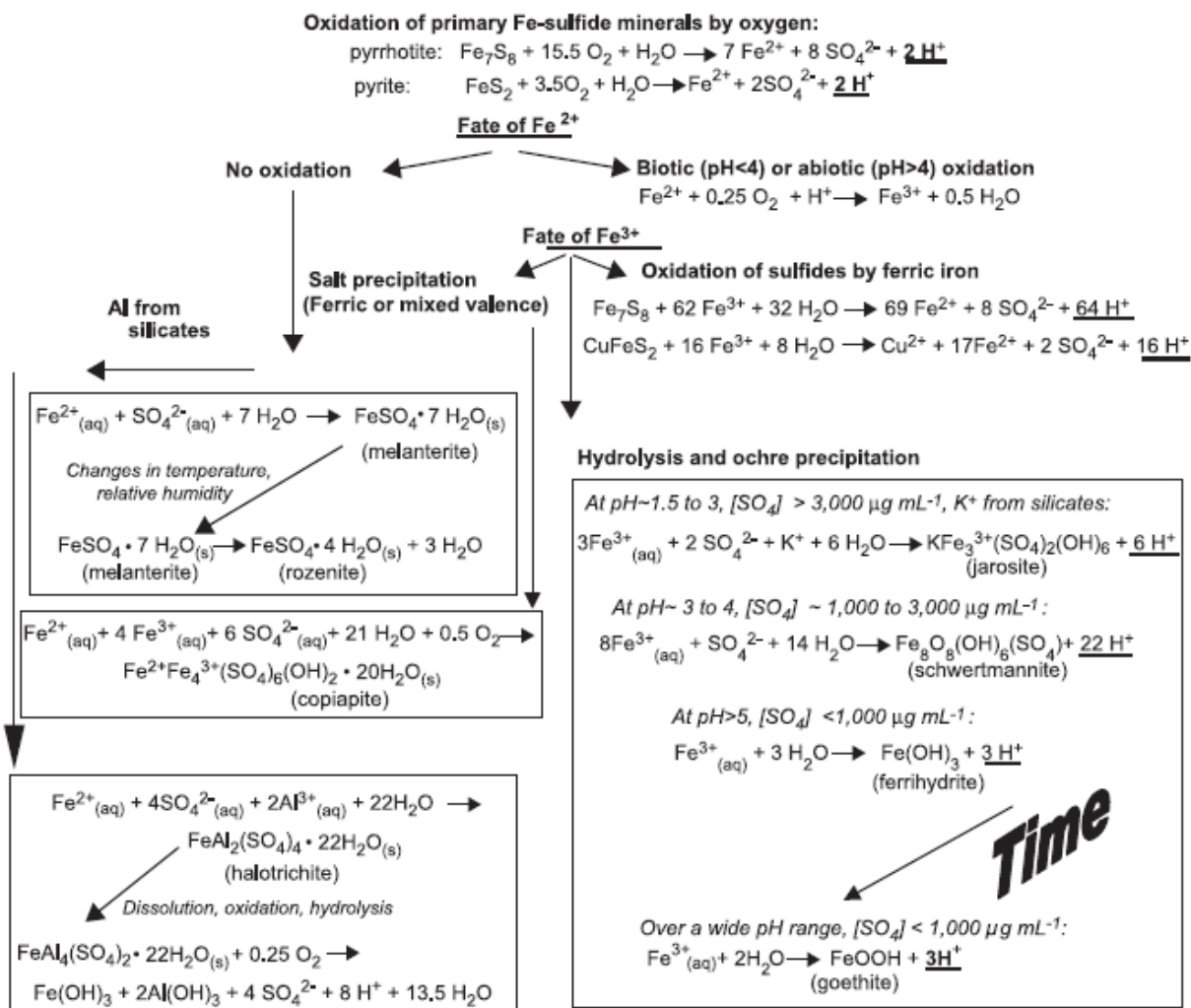
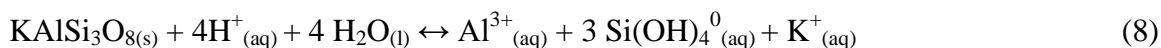


Fig. 4.3 – Processi che portano alla formazione di minerali secondari a partire dall'ossidazione di pirite e pirrotite (da Hammarstrom *et al.*, 2005).

Il Fe^{2+} , portato in soluzione dai processi di alterazione dei solfuri di ferro (Fig. 4.3), può contribuire alla formazione di melanterite, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, e rozenite, $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, in funzione delle condizioni di umidità relativa e temperatura che possono favorire la cristallizzazione di specie più o meno idrate. Qualora fosse disponibile Al^{3+} , derivante dall'alterazione degli eventuali silicati presenti, secondo una possibile reazione (8)



si potrebbe verificare la cristallizzazione di alotrichite, $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$. Proseguendo il processo di ossidazione, si potrebbe avere la genesi di idrossidi di Fe^{3+} e Al^{3+} , il rilascio di ioni $(\text{SO}_4)^{2-}$ e la produzione di acidità.

Il Fe^{2+} può altresì essere più o meno completamente ossidato, originando ad esempio solfati di ferro bi- e trivalenti (es. copiapite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$). Il Fe^{3+} prodotto favorirà l'ossidazione di ulteriori solfuri di Fe, come precedentemente illustrato, e potrà condurre alla

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

precipitazione di differenti materiali ocracei, la cui mineralogia varierà in funzione del pH , della concentrazione di ioni $(SO_4)^{2-}$ e della disponibilità di altri elementi. La reazione (8), oltre a provocare il rilascio di cationi Al^{3+} , favorisce il rilascio anche di K^+ . In condizioni di pH molto acido ($1.5 \leq pH \leq 3$), con alte concentrazioni di $(SO_4)^{2-}$ in soluzione, sarà possibile la precipitazione di jarosite, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. Per valori di pH fra 3 e 4, con contenuti in ioni $(SO_4)^{2-}$ fra 1000 e 3000 $\mu g/ml$, si può avere la precipitazione di schwertmannite, $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$, mentre per pH più basici ($pH > 5$) e concentrazioni di ioni $(SO_4)^{2-}$ inferiori a 1000 $\mu g/ml$ si ha la cristallizzazione di ferrihydrite, $Fe(OH)_3$. Sia la schwertmannite che la ferrihydrite non risultano particolarmente stabili e con il tempo tendono a ricristallizzare in goethite, $FeO(OH)$.

La serie di processi sopra descritti avviene attraverso una serie di reazioni di ossidazione, disidratazione e neutralizzazione che influenzano la mineralogia dei prodotti secondari. Jerz e Rimstidt (2003) hanno proposto il grafico riportato in Fig. 4.4 atto ad evidenziare le variazioni mineralogiche in funzione del procedere di queste reazioni.

Il grado di ossidazione del sistema è visualizzato tramite il rapporto fra la quantità di carica cationica fornita dal Fe^{3+} e la carica cationica totale ($2Fe^{2+} + 3Fe^{3+}$). Questo rapporto aumenta quando il ferro ferroso si ossida a ferro ferrico. Il grado di neutralizzazione è espresso come il rapporto tra la carica fornita dagli ioni $(OH)^-$ e la carica anionica totale fornita dagli ioni $(OH)^-$ e $(SO_4)^{2-}$. L'aumento di questo rapporto indica un aumento del pH del sistema. Infine, il grado di disidratazione del sistema è espresso come il rapporto fra la quantità di H_2O e la carica cationica totale (Fe_{tot}). Le variazioni nei gradi di ossidazione, neutralizzazione e disidratazione del sistema corrispondono all'evoluzione delle associazioni mineralogiche promosse da alcune delle reazioni chimiche che abbiamo visto in precedenza. La linea continua in grassetto indica il percorso generalmente seguito dal sistema nel passare dalla melanterite, uno dei primissimi prodotti di ossidazione dei solfuri di ferro (corrispondente al massimo grado d'idratazione, al minimo grado di neutralizzazione e a un grado di ossidazione nullo, dato che tutto il Fe è ancora bivalente), alla goethite, un ossi-idrossido di ferro trivalente corrispondente al massimo grado di ossidazione e neutralizzazione e al minimo grado di idratazione. Il grafico di Fig. 4.4 consente inoltre di spiegare perché alcuni minerali, come ad esempio la lausenite, $Fe_2^{3+}(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, siano rari poiché possono formarsi solo in condizioni che difficilmente si riscontrano nei sistemi naturali. Al contrario, altre fasi, come la copiapite, si generano comunemente durante il processo che conduce dalla melanterite alla goethite.

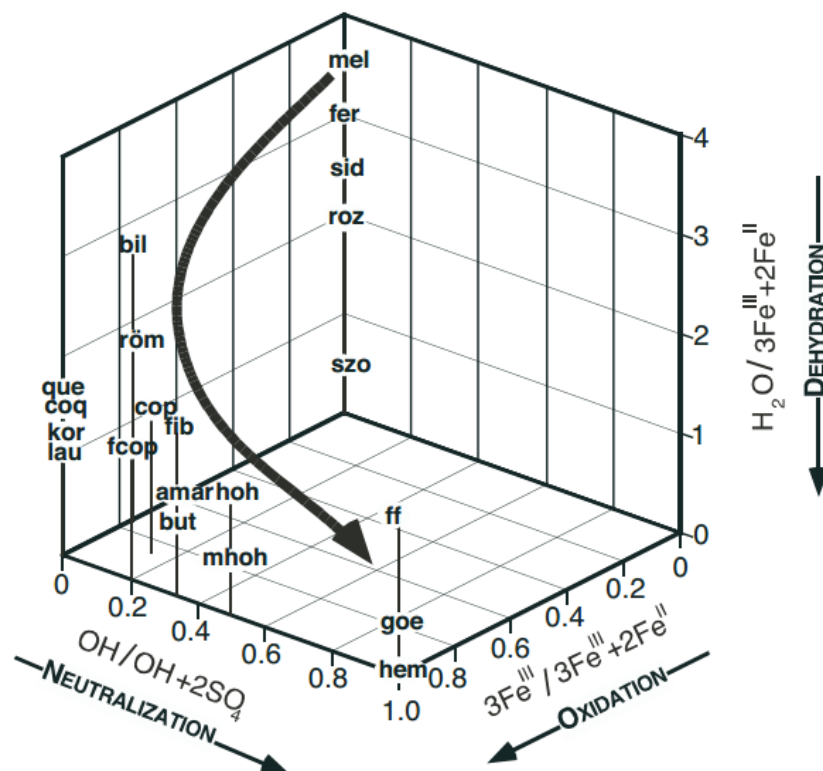


Fig. 4.4 – Diagramma che evidenzia la precipitazione di minerali secondari a partire dalle reazioni di ossidazione, neutralizzazione e disidratazione (Jerz e Rimstidt, 2003). Sigle: mel = melanterite; fer = ferrohexahydrite; sid = siderotilo; roz = rozenite; szo = szomolnokite; ff = ferrihydrite; goe = goethite; hem = hematite; bil = bilinite; rom = römerite; cop = copiapite; fcop = ferricopiapite; fib = fibroferrite; amar = amarantite; hoh = hohmannite; but = butlerite; mhoh = metahohmannite; que = quenstedtite; coq = coquimbite; kor = kornelite; lau = lausenite.

4.4. La pirite di Fornovolasco: studio preliminare

Due campioni di pirite, provenienti dalla discenderia che mette in comunicazione il livello 740 con il livello 720 del complesso minerario della Cava del Ferro, sono stati presi in esame come rappresentativi della mineralizzazione a pirite di Fornovolasco. Essi sono stati studiati tramite microscopia a luce riflessa, microscopia elettronica a scansione e spettrometria micro-Raman. Questi campioni osservati al microscopio a riflessione si presentano come un aggregato massivo microgranulare notevolmente fratturato, con tessitura granoblastica, in cui sono state riconosciute giunzioni triple a 120°. Gli effetti della fratturazione hanno determinato la formazione di frammenti irregolari caratterizzati da spigoli vivi, di dimensioni generalmente inferiori a 0.5 mm, immersi in una matrice di fasi trasparenti (ad esempio identificate come quarzo e siderite). I clasti irregolari, presentano il caratteristico colore giallo ottone e sono stati identificati come pirite. Soffermando l'attenzione sugli aggregati di pirite

sono riconoscibili, in entrambi i campioni, dei cristalli idiomorfi con *habitus* pseudoesagonale (Fig. 4.5 a) e cubico.

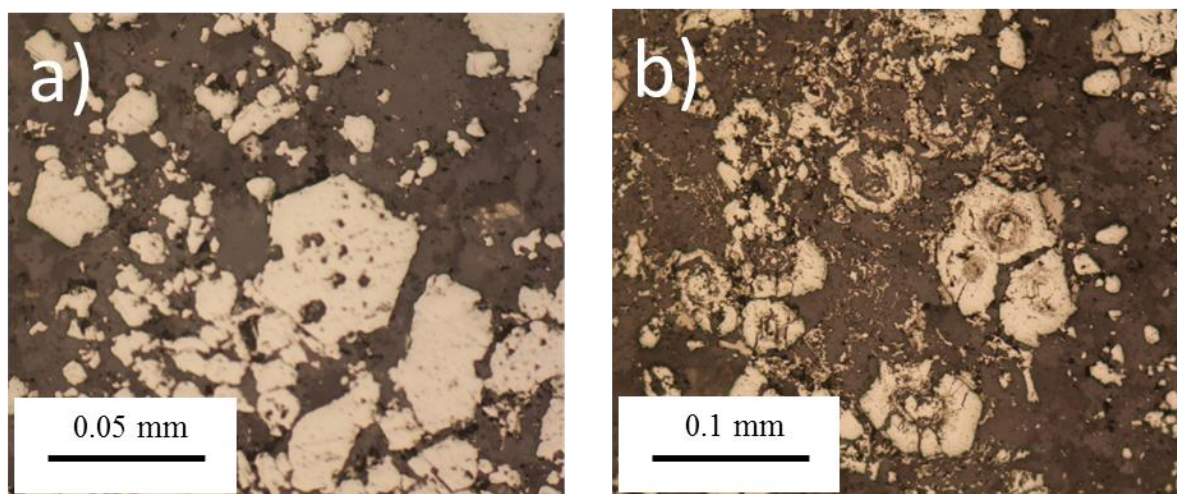


Fig. 4.5 – Immagini, ottenute al microscopio a riflessione, di pirite con *habitus* pseudoesagonale (a e b) e aggregati zonati con nuclei corrosi (b), immersi in una matrice di quarzo e siderite.

Questi cristalli si presentano come singoli individui zonati e con nuclei generalmente pseudosferici di colore bruno; oppure come aggregati zonati in cui è possibile riconoscere la prevalente direzione di accrescimento del minerale (Fig. 4.5 b). I nuclei bruni, secondo le interpretazioni di Cioffi (1991), potrebbero essere ricondotte a una pirite microcristallina (di diametro compreso tra 5 e 20 μm) definita di prima generazione e riconosciuta mediante attacco con acido nitrico. Questi nuclei potrebbero aver funzionato come germi di cristallizzazione sui quali la pirite, di seconda generazione, avrebbe continuato a crescere con un grado d'idiomorfismo maggiore procedendo verso l'esterno dei cristalli determinando la formazione delle forme geometriche ben riconoscibili nei campioni esaminati nel presente lavoro di tesi.

Sempre dalle osservazioni effettuate sui cristalli più euedrali dei campioni di pirite esaminati, si può notare che le zonature, identificate da Cioffi (1991) come zonature di accrescimento (caratterizzate da una morfologia sferica, cubica, o pseudoesagonale) sono probabilmente costituite da impurezze di matrice interstiziale.

Oltre a questi clasti di pirite sono state individuate altre fasi. La seconda in ordine di abbondanza, dopo la pirite, è la mackinawite, un solfuro di ferro e nichel, descritto per la prima volta a Fornovolasco in questo lavoro di tesi. Questa fase osservata al microscopio a riflessione è caratterizzata da un colore più scuro e un rilievo più marcato rispetto alla pirite. Nei campioni analizzati la mackinawite si presenta in forma anedrale ed è strettamente

associata con la pirite. Inclusioni di sfalerite (di colore grigio chiaro) sono state individuate, in diversi punti dei campioni analizzati, associate a questo solfuro di ferro e nichel (Fig. 4.6).

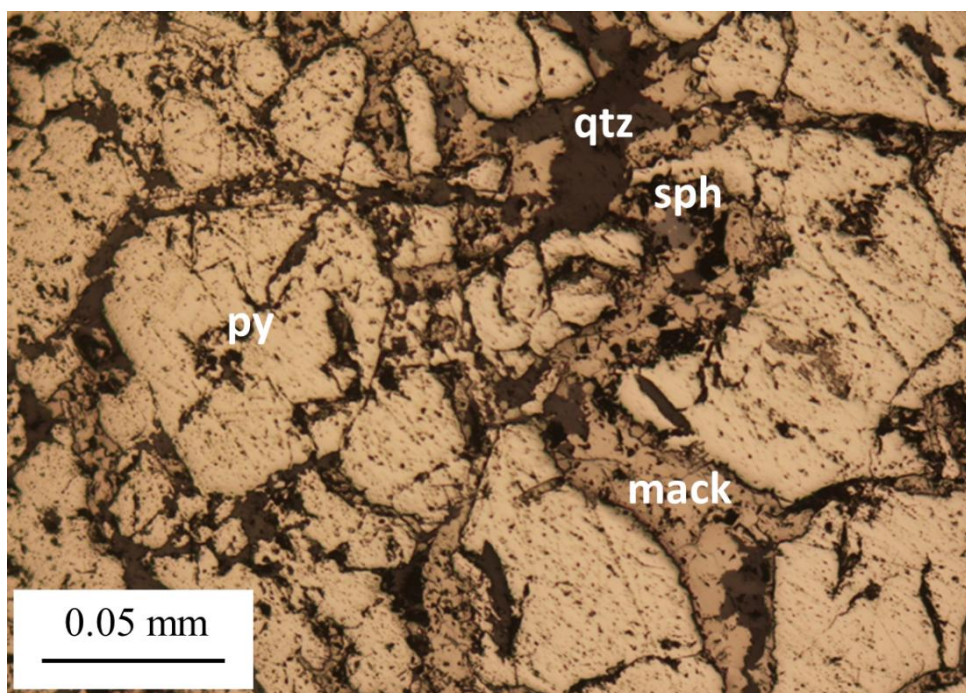


Fig. 4.6 – Immagine, ottenuta in luce riflessa, dell’associazione a pirite (py), mackinawite (mack) e spalerite (sph) immerse in una ganga di quarzo (qtz) osservata sulle sezioni analizzate.

L’identificazione della mackinawite è supportato da uno spettro Raman (Fig. 4.7). Lo spettro è stato raccolto in un *range* che va da 100 a 2000 cm^{-1} . Le bande individuate sono coerenti con i dati di letteratura (Genchev *et al.*, 2016). La banda intensa a circa 1300 cm^{-1} è dovuta ad alcuni ossidi di ferro (ematite) presenti sul campione analizzato (Sherar *et al.* 2013).

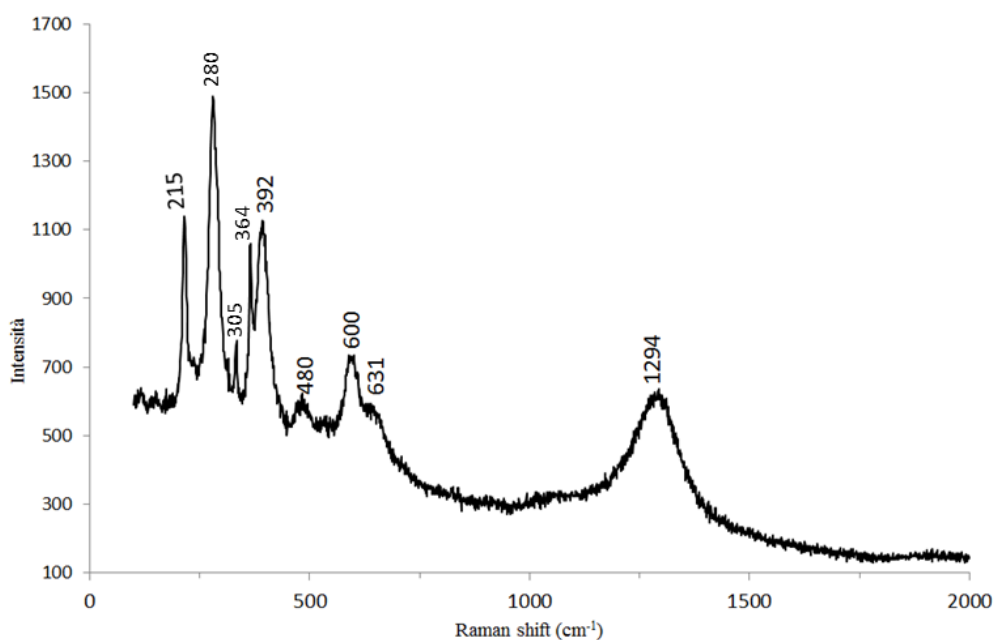


Fig. 4.7 –Spettro Raman della mackinawite nella regione che va da 100 a 2000 cm^{-1} .

Altre fasi minori sono state individuate nella pirite, sempre mediante luce riflessa ovvero l'arsenopirite (bianco, giallo tenue) e la stibnite (grigio chiaro). Nella figura 4.8 è possibile osservare le fasi suddette.

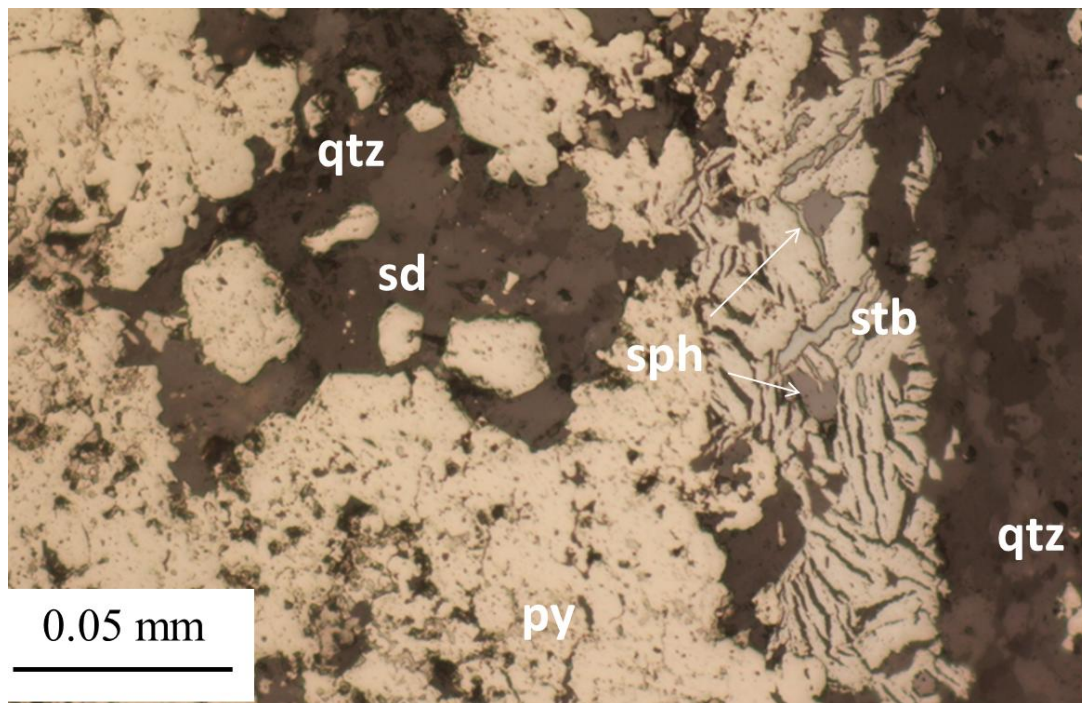


Fig. 4.8 – Immagine, ottenuta in luce riflessa, dell'associazione a pirite (py), sfalerite (sph) e stibnite (stb) immerse nella matrice a quarzo (qtz) e siderite (sd).

Gli stessi campioni osservati al microscopio a riflessione, dopo aver subito un trattamento di metallizzazione, sono stati esaminati utilizzando un microscopio elettronico a scansione.

Le analisi effettuate con il SEM-EDS hanno ribadito le osservazioni effettuate tramite microscopia a riflessione, confermando la presenza dei solfuri di ferro e nichel e delle fasi accessorie precedentemente descritte. Ulteriori analisi sono state effettuate sulla matrice eterogenea in cui sono immersi i clasti di pirite e la mackinawite. Attraverso l'analisi puntuale sulla matrice (tramite SEM-EDS), analizzando la fase di colore grigio scuro (più abbondante), è stato identificato il quarzo; l'altra fase, in quantità minore, è siderite. Sempre nella matrice e in particolare entro i carbonati, sono stati individuati delle lamelle di fillosilicati (Fig. 4.9) identificate tramite SEM-EDS, in accordo con Cioffi (1991), come lamelle di stilpnomelano, un fillosilicato di potassio e ferro con formula generale $\text{KFe}_8(\text{Si,Al})_{12}(\text{O,OH})_{36} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Nella parte centrale della figura 4.9 oltre ai carbonati e allo stilpnomelano è possibile osservare cristalli euedrali di arsenopirite con la caratteristica forma a losanga. Infine, sempre associati ai carbonati, spiccano alcuni granuli di circa di 5 μm identificate, attraverso le analisi chimiche in EDS, come granuli di barite. In figura 4.10 si può osservare un interessante punto

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

in cui vi è un'associazione di pirite (nella parte sinistra), arsenopirite (nella parte centrale) e carbonati con incluse alcune lamelle di fillosilicati e i granuli di barite (nella parte destra).

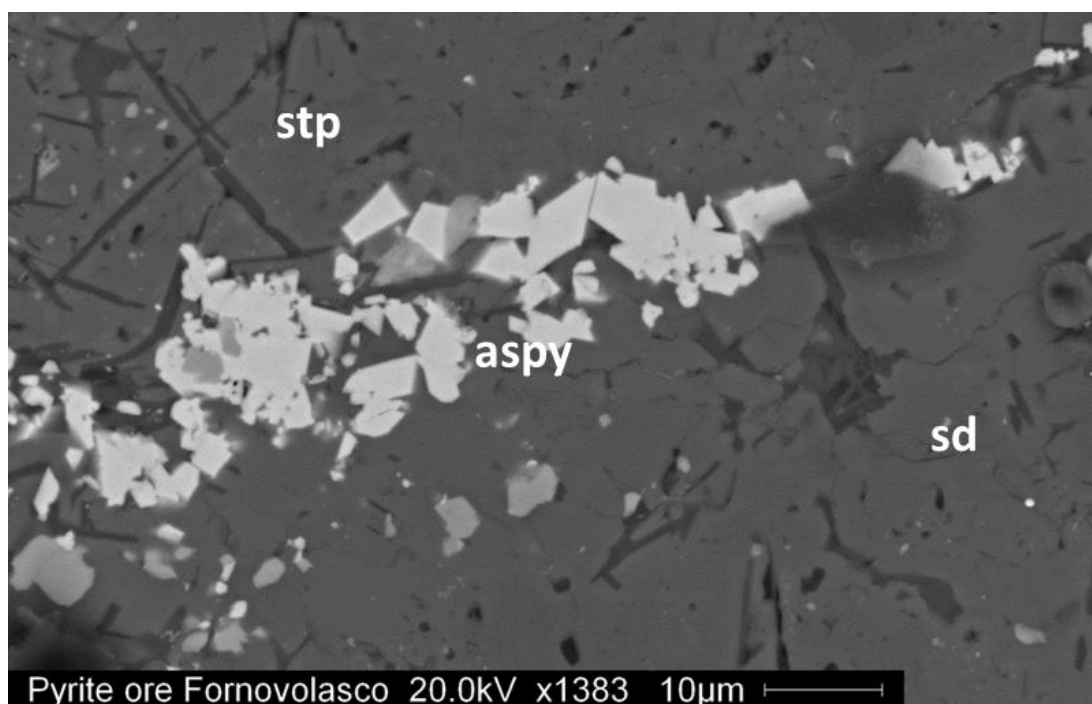


Fig. 4.9 – Foto di un campione di pirite osservata in elettroni BSE. Particolare dell'arsenopirite euedrale (aspy) con le lamelle di fillosilicati (stp) incluse nel carbonato di ferro (sd).

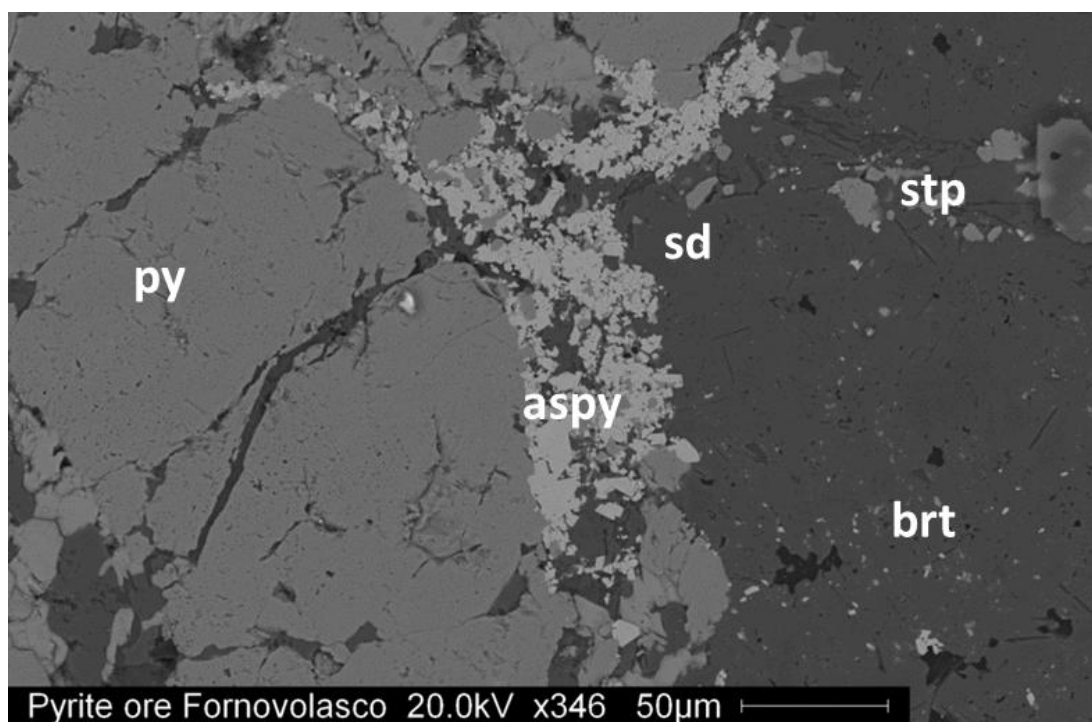


Fig. 4.10 – Foto SEM-EDS di un campione di pirite; particolare (procedendo da sinistra verso destra) dell'associazione a pirite (py), arsenopirite (aspy), siderite (sd), barite (brt) e fillosilicati (stp) osservata.

4.5. Giacitura dei solfati di Fornovolasco

I campioni studiati nel presente lavoro di tesi sono stati prelevati in tre cumuli di pirite, in via di profonda alterazione, ubicati nelle vecchie gallerie del complesso minerario della Cava del Ferro. Nella figura 4.11 i tre cumuli sono stati indicati con i numeri progressivi 1, 2 e 3; essi differiscono per composizione mineralogica, come si può notare dalla tabella 4.1 in cui sono riportate tutte le specie identificate nei cumuli studiati. All'interno delle masse solfatiche si individuano sia frammenti di pirite, con dimensioni variabili da pochi mm a diversi cm, sia frammenti delle rocce incassanti (scisti, dolomie).

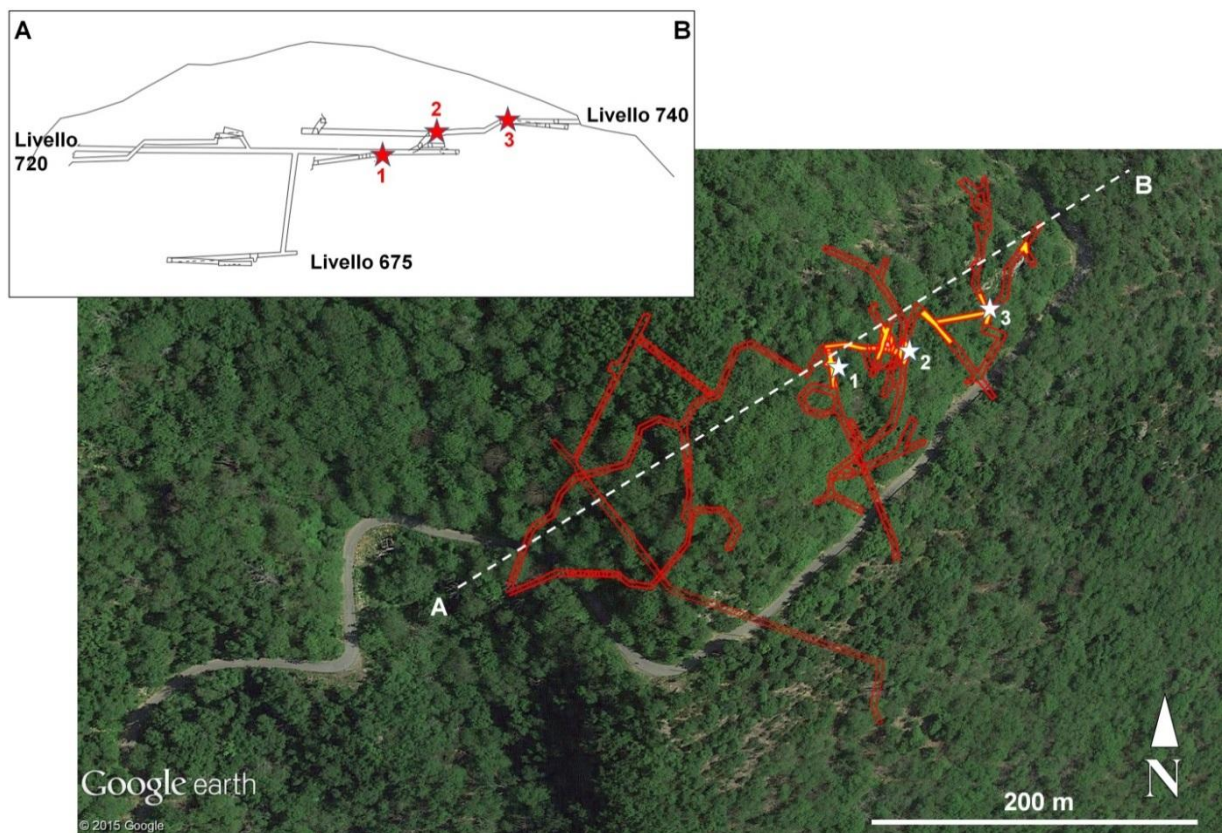


Fig. 4.11 – A sinistra sezione verticale dei lavori minerari in cui sono indicati gli scavi nei livelli 740, 720 e 675; le stelle rosse indicano la posizione dei cumuli di pirite. Nell'immagine centrale è riportata una foto dell'area oggetto di studio con gli scavi (in rosso), i corpi a pirite (in giallo) e i cumuli di pirite (stelle bianche).

Il cumulo I (Fig. 4.12) si trova al livello 720 e in particolare nel cosiddetto “Ribasso quota 720”. Esso misura circa $3.2 \times 2 \times 1 \text{ m}^3$. Il cumulo è formato prevalentemente da pirite non alterata, intimamente associata a melanterite, in masserelle fibrose azzurre, e alotrichite, in candide formazioni aciculari.



Fig. 4.12 – Campionamento nel cumulo I, aprile 2015. La fase di colore azzurro è rappresentata da melanterite.

Il cumulo II, ubicato alla sommità della discenderia che collega il livello 740 con il sottostante livello 720, ha dimensioni $3.5 \times 3.1 \times 2.1 \text{ m}^3$. Il secondo ammasso è quello che presenta le specie mineralogiche più interessanti (Fig. 4.13).



Fig. 4.13 – Sezione realizzata nel cumulo II durante il campionamento, aprile 2015.

Lo scavo di una piccola trincea ha permesso di identificare una sequenza mineralogica rappresentativa dei processi di alterazione della pirite. Nella Fig. 4.13 si possono riconoscere diverse fasi mineralogiche individuabili grazie al differente cromatismo. Nella parte più interna del cumulo è presente un'associazione costituita da melanterite azzurra e pirite microcristallina. Procedendo verso l'esterno, si osserva una fase che si presenta sia come masse rosa microcristalline, sia in cristalli euedrali millimetrici di color caramello. Quest'ultima fase è stata identificata come römerite. Generalmente questa fase si associa a cristalli aciculari bianchi di alotrichite, a rari individui ottaedrici incolori di allume-(K) e rari quanto insoliti cristalli pseudo-

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

bipiramidali di melanterite. Raramente sono stati individuati piccoli aggregati di color verde marcio di voltaite. Più comuni sono le masse nodulari gialle di copiapite, fino a oltre 5 cm di diametro, sovente immerse nella römerite microcristallina o in associazioni di melanterite + römerite. Rarissimi e individuati esclusivamente tramite osservazioni al microscopio binoculare e al microscopio elettronico a scansione l'alunogeno e la krausite, strettamente associate all'allume-(K). Altrettanto raro, all'interno degli ammassi solfatici, il gesso, riconosciuto una sola volta all'interno di una cavità della römerite, in associazione ad alotrichite. Al contatto fra il cumulo di pirite in via di alterazione e le rocce dolomitiche si sono sviluppati rari cristalli di epsomite. La porzione più esterna del cumulo era coperta da masserelle spugnose di fibroferrite; al di sotto di essa era presente un sottile livello di pirite alterata associata a volaschioite, una nuova specie mineralogica sinora trovata al mondo solo in questa località (Biagioni *et al.*, 2011).

Il cumulo III (Fig. 4.14) presenta dimensioni di $3.5 \times 3.2 \times 0.8$ m di spessore.



Fig. 4.14 – Campionamento del cumulo III, aprile 2015. Da notare la presenza di fasi di colore bianco, successivamente identificate come pickeringite ed epsomite. Nella parte superiore del cumulo si trovano ancora masse di fibroferrite ed ossidi di ferro.

Oltre alla pirite microcristallina in via di alterazione, questo cumulo si caratterizza per la presenza non trascurabile di clasti di dolomia immersi nella massa di solfati. Il solfato più frequente in questo III cumulo è l'epsomite seguito dalla melanterite e dalla pickeringite.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

L'epsomite si presenta in piccoli cristalli prismatici incolori o in individui aciculari lunghi fino a 5 cm. All'epsomite si associano sia masserelle bianche (dalla consistenza plastica) di dimensioni anche superiori ai 10 cm, costituite da gesso, che rari individui euedrali di wilcoxite. Nella porzione più esterna di questo terzo cumulo sono presenti masse spugnose di colore bianco molto simili a quelle presenti del cumulo II costituite da fibroferrite. Nella tabella 4.1 vengono riportate tutte le fasi identificate nei cumuli studiati.

Tabella 4.1. – Solfati identificati nei cumuli di pirite della Cava del Ferro

minerali	descrizione	cumulo I	cumulo II	cumulo III
allume-(K)	cristalli ottaedrici incolori		X	
alotrichite	cristalli aciculari bianchi, masse fibrose associate ad altri solfati	X	X	X
alunogeno	cristalli tabulari incolori		X	
copiapite	masse microcristalline gialle		X	
coquimbite	masse microcristalline bianche		X	
epsomite	cristalli incolori prismatici o aciculari		X	X
fibroferrite	masse fibrose biancastre		X	X
gesso	cristalli prismatici incolori		X	X
krausite	cristalli lamellari incolori		X	
magnesiocopiapite	masse microcristalline gialle		X	X
magnesiovoltaite	cristalli cubici di colore verde		X	
melanterite	cristalli azzurro-verdastro o incolori, prismatici, pseudo-ottaedrici, fibrosi o come granuli rotondeggianti equidimensionali.	X	X	X
pickeringite	cristalli aciculari bianchi, masse fibrose associate ad altri solfati			X
romboclasio	cristalli tabulari incolori		X	
römerite	masse microcristalline rosa, cristalli tabulari color caramello		X	
voltaite	cristalli cubici di colore verde		X	
wilcoxite	cristalli euedrali incolori			X

I dati diffrattometrici, chimici e strutturali dei minerali evidenziati in grassetto sono riportati e discussi in questo lavoro di tesi

Le analisi effettuate hanno consentito di identificare diciassette solfati tra cui alcuni rari ovvero la wilcoxite (individuato per la prima volta nel sito studiato e presente solo in altre sette località al mondo) e la magnesiovoltaite (trovato solo ed esclusivamente in Cile, Alcaparrosa Mine; studiato e descritto per la prima volta da Chukanov *et al.*, 2016). Nel presente lavoro di tesi riportiamo e discutiamo i dati diffrattometrici, chimici e i modelli strutturali relativi esclusivamente a quattro fasi presenti nel cumulo II ovvero l'allume-(K) e la voltaite (per la loro importanza ambientale legata alla presenza di tallio nel sito del

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

potassio) e la melanterite e la römerite (in quanto esse sono le fasi più caratteristiche di questo II cumulo).

5. Allume-(K)

L'allume-(K), $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, è un solfato di K e Al dodecaidrato appartenente al gruppo dell'allume, serie di solfati di simmetria cubica e gruppo spaziale $Pa\bar{3}$. I minerali appartenenti a questo gruppo sono dei sali doppi con formula generale $M^I Al^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (Tabella 5.1).

Tabella 5.1. – Specie mineralogiche del gruppo dell'allume

Specie	Formula chimica	a (Å)	V (Å ³)	Ref.
Allume-(K)	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12.133	1.786	[1]
Allume-(Na)	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12.214	1.822	[2]
Lanmuchangite	$TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12.212	1.821	[3]
Tschermigite	$(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12.215	1.822	[4]

[1] Nyburg *et al.* (2000); [2] Larson e Cromer (1967); [3] Nyburg *et al.* (2000); [4] Abden e Schafer (1981).

Il sito monovalente (M^I) può essere occupato da Na, K, Rb, Cs e Tl oppure da gruppi come NH_4 , NH_3CH_3 , NH_3OH , N_2H_5 ; il sito trivalente (M^{III}) può ospitare Al, Ga, V, In, Sc, Ti, Fe, Mn, Co, Ru, Rh, Ir e Mo (Stanley *et al.*, 1999). Appartengono inoltre al gruppo dell'allume le fasi dovute alla soluzione solida tra tschermigite, $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, e lonecreekite $(NH_4)Fe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (Ballirano, 2015). Tutti questi minerali cristallizzano nel gruppo spaziale $Pa\bar{3}$ con $Z = 4$ e dai dati bibliografici è stato osservato che il parametro di cella a può variare da 12.13 a 12.69 Å (Nyburg *et al.*, 2000). I minerali appartenenti a questo gruppo sono stati da sempre un interessante oggetto di studio per il loro peculiare disordine nell'orientazione del gruppo solfato (Larson e Cromer, 1967). Gli ossigeni che coordinano lo zolfo, infatti, possono occupare diverse posizioni determinando il disordine orientazionale osservato nei gruppi solfato. Gli studi precedenti indicano come il disordine dei tetraedri solfato dipenda fortemente dal raggio del catione monovalente presente nella cella elementare (Ballirano, 2015). In particolare Nyburg *et al.*, 2000 hanno osservato che il disordine aumenta in maniera lineare con il diminuire del raggio ionico del catione monovalente. Le strutture dei minerali appartenenti al gruppo dell'allume possono essere classificate come α , β e γ (Lipson e Beevers, 1935). Queste strutture sono caratterizzate rispettivamente dalla presenza di un catione monovalente con raggio ionico medio (α), piccolo (β) e grande (γ). Questo polimorfismo si verifica perché cambiando le dimensioni del catione monovalente, per esempio passando da un catione con raggio ionico medio ad uno con raggio grande, gli anioni ad esso coordinati tenderanno ad allontanarsi, avvicinandosi ai cationi circostanti, i quali

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

modificheranno il loro orientamento per preservare le distanze corrette (Lipson e Beevers, 1935).

L'allume-(K) è un solfato molto comune, estratto da secoli per scopi industriali e largamente utilizzato nel settore tessile (come fissante dei colori), nella purificazione delle acque e nei prodotti cosmetici (per le sue proprietà antitraspiranti). Si può formare come minerale di alterazione di rocce contenenti potassio e solfuri di ferro o per precipitazione, dall'ossidazione di gas solfurei, nelle solfatare o vicino alle fumarole. È un minerale presente in numerose località mondiali: su www.mindat.org sono riportate oltre 150 differenti località di ritrovamento di questa specie. Generalmente è associato con altri solfati come alunogeno, alotrichite e melanterite (Ballirano, 2015).

A Fornovolasco compare esclusivamente nel cumulo II ed è associato con altri solfati quali melanterite, römerite, copiapite, voltaite, alunogeno, krausite e alotrichite. Qui l'allume-(K) si presenta generalmente come masse microcristalline incolori e trasparenti (Fig. 5.1); tuttavia sono stati osservati anche rari cristalli ottaedrici incolori di dimensioni millimetriche.

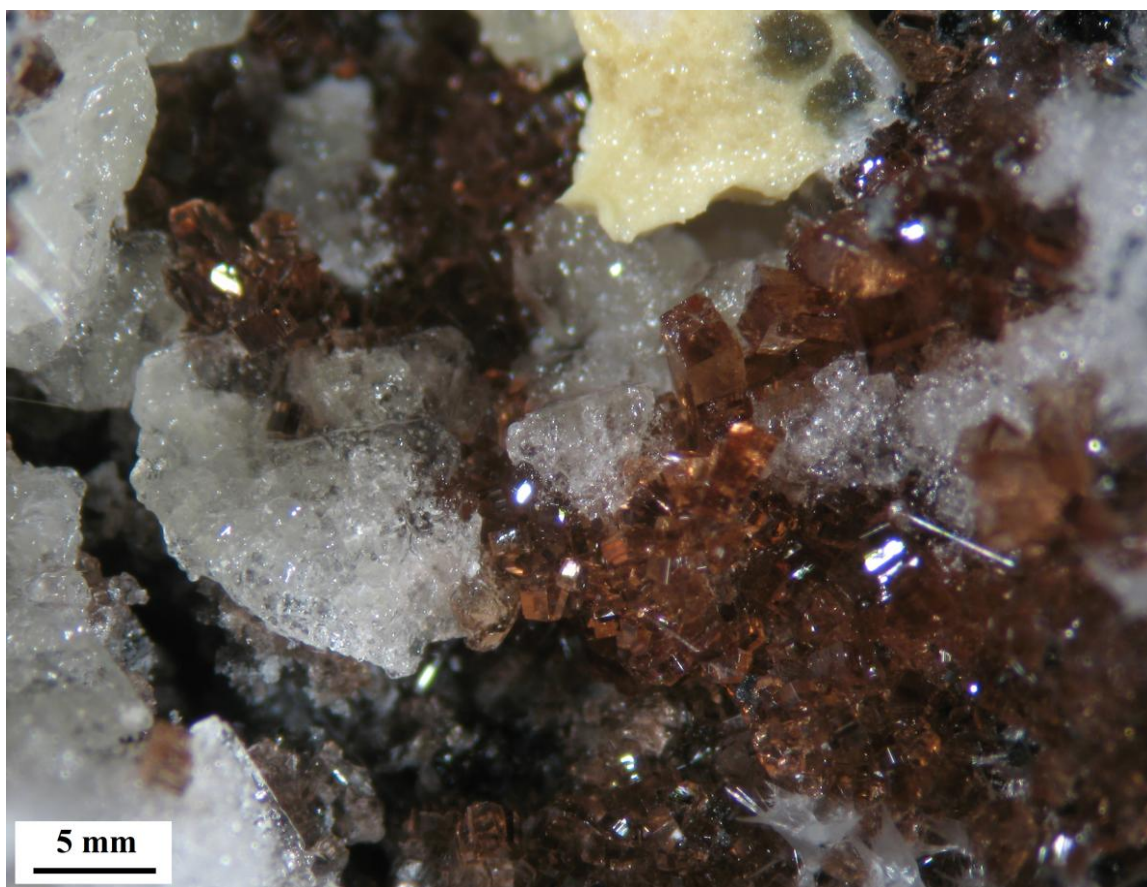


Fig. 5.1 – Aggregato di cristalli ialini incolori di allume-(K) associati con römerite (cristalli pseudo-cubici, millimetrici, color caramello), alotrichite (cristalli aciculari, incolori), copiapite (cristalli microcristallini gialli), e voltaite (cristalli verdi su copiapite).

5.1 Dati diffrattometrici

L'allume-(K) è stato preliminarmente identificato tramite diffrattogramma di polveri con camera Gandolfi da 114.6 mm e radiazione Cu $K\alpha$ con filtro di Ni. I dati raccolti sono riportati in Tabella 5.2 e sono stati confrontati con il diffrattogramma calcolato sulla base del modello strutturale descritto nelle pagine seguenti.

Tabella 5.2 – Diffrattogramma di polveri dell'allume-(K) studiato comparato con il diffrattogramma calcolato dal modello strutturale ottenuto nel seguente lavoro di tesi

d_{oss}	I_{oss}	d_{calc}	I_{calc}	$h\ k\ l$	d_{oss}	I_{oss}	d_{calc}	I_{calc}	$h\ k\ l$
8.27	dd	-	8	020	2.227	dd	2.227	4	512
7.03	dd	7.04	7	200	2.159	dd	2.157	2	440
5.42	f	5.45	41	210	2.125	f	2.124	4	441
4.97	f	4.98	17	211	-	-	2.092	2	443
4.30	ff	4.31	100	220	-	-	2.062	2	513
4.05	ff	4.06	43	221	2.035	d	2.033	1	600
3.662	dd	3.679	7	311	2.004	dd	2.006	7	523
3.503	dd	3.522	1	222	1.980	f	1.972	3	611
3.369	dd	3.384	3	302	-	-	1.929	15	602
3.254	ff	3.261	18	321	-	-	1.905	1	612
3.045	ff	-	-	-	1.860	dd	1.882	1	514
-	-	3.050	30	400	1.837	dd	1.839	2	622
2.958	f	2.959	13	410	-	-	1.819	2	542
2.876	d	2.876	6	411	1.797	dd	1.799	4	631
2.798	f	2.799	30	331	1.727	dd	1.725	1	543
2.723	f	2.728	13	420	1.694	d	1.685	4	640
2.695	dd	2.662	6	412	1.632	d	1.623	4	642
2.598	dd	2,601	8	332	1.588	dd	1.609	5	722
2.487	d	2.490	9	422	1.552	dd	1.543	2	651
2.388	dd	2.393	4	413	1.505	dd	1.495	2	714
2.350	dd	2.348	6	333	1.481	f	1.473	4	802
2.269	dd	2.266	2	423	1.438	d	1.432	4	660

Tutte le distanze interplanari sia osservate (d_{oss}) che calcolate (d_{calc}) sono espresse in Å.

Le intensità dei picchi, ottenuti dal diffrattogramma di polvere, sono state stimate visivamente; ff: molto forte, f: forte, d: debole, dd: molto debole.

I parametri di cella raffinati dal diffrattogramma di polveri, sulla base di 36 riflessi univocamente indicizzati, utilizzando il software UnitCell (Holland e Redefern, 1997) sono: $a = 12.2085(4)$ Å, $V = 1819.6741(1)$ Å³.

5.2. Dati strutturali

Sono stati raccolti 1079 *frames* in modalità ω e φ , con rotazioni di 0.5° in φ e un tempo di esposizione di 5 secondi per *frame*. I dati di intensità sono stati corretti per i fattori di Lorentz-polarizzazione ed assorbimento utilizzando il *software* Apex 2 (Bruker AXS, 2008). I test

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

statistici su $|E|$ ($|E^2-1| = 0875$) e le assenze sistematiche sono in accordo con la simmetria del gruppo spaziale $Pa-3$. I parametri di cella raffinati sono $a = 12.2030(4)\text{\AA}$ e $V = 1817.19(2)\text{\AA}^3$. La struttura è stata raffinata partendo dalle coordinate di Ballirano (2015). Il raffinamento isotropo dà un fattore di accordo $R_1 = 0.132$. Tale fattore scende a $R_1 = 0.120$ assumendo un modello anisotropo per la descrizione dei parametri termici dei cationi. Il modello nel quale anche gli anioni presentano un moto anisotropo ha condotto a un fattore di accordo $R_1 = 0.096$. Successivamente è stata raffinata l'occupazione dei siti K, Al, e degli atomi di ossigeno O3A, O3B, O4A e O4B ed è stato posto un *constraints* sulle occupanze $O3A = O4A$ e $O3B = O4B$ arrivando così ad un fattore di accordo $R_1 = 0.063$. Dopo aver individuato la posizione degli atomi di H nella mappa delle differenze di Fourier, il raffinamento convergeva a $R_1 = 0.0586$. Le informazioni sul cristallo utilizzato e i dettagli della raccolta dei dati di intensità del raffinamento sono riportati nella tabella 5.3. Le coordinate e i parametri termici isotropi ed equivalenti isotropi dell'allume-(K) sono invece riportate nella tabella 5.4.

Tabella 5.3 – Informazioni sul cristallo, sulla raccolta e sul raffinamento strutturale dell'allume-(K)

Dati del cristallo	
Dimensioni (mm ³)	0.15 x 0.12 x 0.10
Gruppo spaziale	$Pa-3$
a (Å)	12.2030 (4)
V (Å ³)	1817.19 (2)
Z	4
Raccolta dati e raffinamento	
Radiazione, lunghezza d'onda (Å)	Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$
Temperatura (K)	293
2θ (°) massimo osservato	64.95
Riflessi misurati	13855
Riflessi unici	1076
Riflessi $F_o > 4(F_\sigma)$	977
R_{int} dopo correzione per l'assorbimento	0.0311
$R\sigma$	0.0139
Intervallo degli indici h, k, l	$-17 \leq h \leq 15$
	$-18 \leq k \leq 11$
	$-18 \leq l \leq 17$
$R [F_o > 4 \sigma F_o]$	0.0586
R (tutti i dati)	0.0657
wR (on F_o^2)	0.1151
Goof	1.309
Numero di parametri raffinati	62
Picchi residui massimi e minimi ($e/\text{\AA}^3$)	0.50 (a 0.82 Å da O3B)
	-0.29 (a 0.07 Å da O4B)

Tabella 5.4 – Occupanza, coordinate atomiche frazionarie e parametri termici isotropi ed equivalenti isotropi (in Å²) dell'allume-(K)

Sito	Occupanza	x/a	y/b	z/c	Ueq/iso
K	K _{0.90} Tl _{0.10}	1/2	1/2	1/2	0.0506(4)
Al	Al _{0.90} Fe _{0.10}	0	0	0	0.0189(4)
S	1.00	0.3085(5)	0.3085(5)	0.3085(5)	0.0248(4)
O1	1.00	-0.0181(4)	0.0174(4)	-0.1529(4)	0.0286(4)
O2	1.00	0.3640(4)	0.6992(4)	0.5462(4)	0.0407(4)
O3A	0.77	0.2651(4)	0.4213(4)	0.3118(4)	0.0483(4)
O3B	0.23	0.2054(3)	0.3653(4)	0.2880(4)	0.0483(4)
O4A	0.77	0.2406(4)	0.2406(4)	0.2406(4)	0.0688(3)
O4B	0.23	0.3748(4)	0.3748(4)	0.3748(4)	0.0688(3)
H1	1.00	-0.0277(3)	-0.0344(3)	-0.1986(3)	0.0596(1)*
H2	1.00	0.3124(3)	0.7063(3)	0.5050(3)	0.0566(1)*
H3	1.00	-0.0409(3)	0.0748(3)	-0.1810(3)	0.0621(1)*
H4	1.00	0.3364(3)	0.0704(3)	0.6028(3)	0.0602(1)*

I valori riportati con l'asterisco, nell'ultima colonna, indicano i parametri termici isotropi; i valori senza asterisco indicano, invece, i parametri termici equivalenti isotropi.

Descrizione della struttura

L'allume-(K) è classificato come un allume con struttura tipo α ed è costituito da ottaedri [Al(H₂O)₆], [K(H₂O)₆] e tetraedri SO₄. Come affermato nel paragrafo 5.1, è caratterizzato da un peculiare disordine nell'orientazione dei gruppi SO₄. La configurazione in cui lo zolfo è coordinato con l'O3A e l'O4A (SOA) è quella più comune ed è presente nel 77% dei casi. Quella in cui lo zolfo è coordinato con l'O3B e l'O4B (SOB) è meno comune ed è presente nel 23% dei casi. Nella struttura dell'allume-(K) ogni poliedro del potassio è circondato da otto tetraedri SO₄. Il disordine posizionale dei gruppi solfato influenza fortemente la coordinazione del potassio. Se consideriamo un modello strutturale in cui il potassio è circondato esclusivamente da tetraedri SOA, questo sarà ottaedricamente coordinato da sei molecole di H₂O tramite l'O2. Se consideriamo, invece, un modello strutturale in cui il potassio è circondato da tetraedri SOB (Fig. 5.2) il potassio sarà coordinato da sei O2 e da 2 O4B; determinando così la formazione di poliedri [K(H₂O)₆(O4B)₂].

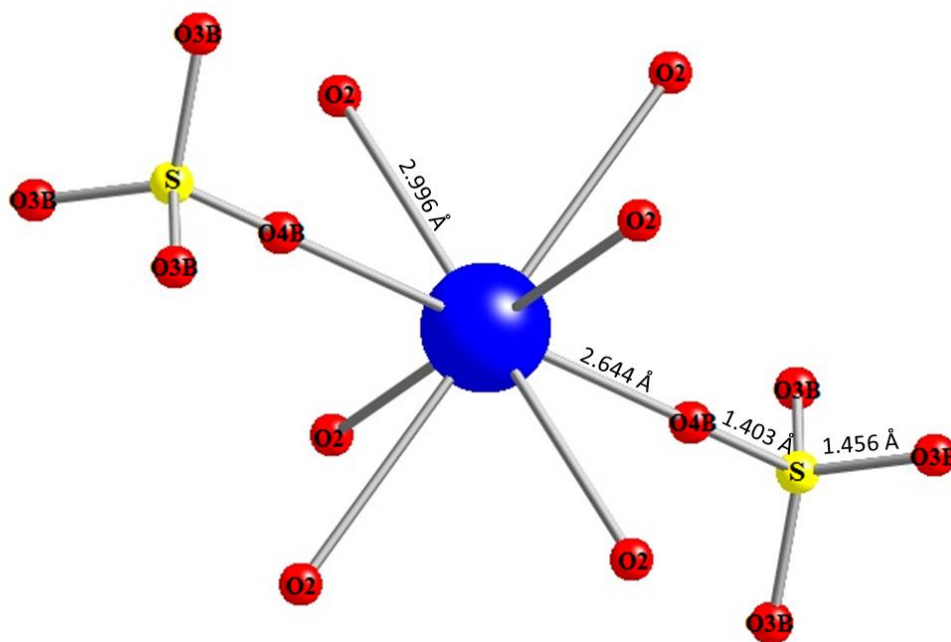


Fig. 5.2 – Modello a *ball and stick* del poliedro $[K(H_2O)_6(O4B)_2]$ con le relative distanze di legame. L'atomo di K^+ è di colore blu, gli ossigeni O2 sono quelli delle molecole di H_2O mentre gli atomi di O3B e O4B sono gli atomi di ossigeno coordinati allo zolfo. Questo poliedro si osserva solo in presenza della configurazione SOB.

I poliedri $[Al(H_2O)_6]$ e $[K(H_2O)_6]$ presenti nella struttura dell'allume-(K) sono collegati con i tetraedri SO_4 solo da legami idrogeno. L'unico legame non idrogeno presente è quello che si verifica nel poliedro $[K(H_2O)_6(O4B)_2]$, con il tetraedro solfato di tipo SOB, tramite l'O4B (Fig. 5.2). Le distanze di legame dei poliedri presenti nella struttura dell'allume-(K), ottenute nel seguente lavoro di tesi, sono confrontate con i dati ricavati dallo studio di fasi analoghe di Nyburg *et al.* (2000) e Ballirano (2015) nella tabella 5.5. Da questo confronto emerge che le distanze medie di legame $\langle S-O \rangle$ ottenute in questo studio sono coerenti con i valori medi ricavati per il tetraedro SOA e per il tetraedro SOB da Nyburg *et al.* (2000) e Ballirano (2015). Si può evidenziare, inoltre, come la geometria del tetraedro SOA ottenuta da Ballirano (2015) sia molto più distorta rispetto a quella ottenuta in questo studio e da Nyburg *et al.* (2000) mentre la geometria dei tetraedri SOB sia simile in tutti e tre gli studi. Tutti i valori $\langle S-O \rangle$ considerati in questo lavoro di tesi sono in buon accordo con la distanza media di legame (1.473 \AA) ottenuta per i gruppi solfato da Hawthorne *et al.* (2000). Le distanze di legame Al-O1 nel campione di Fornovolasco sono leggermente più lunghe rispetto a quelle riportate da Nyburg *et al.* (2000) e Ballirano (2015). La lieve espansione di questo sito rispetto ai valori ottenuti da questi autori potrebbe essere legata alla parziale sostituzione di Al da parte di Fe^{3+} , in accordo con la densità elettronica raffinata che suggerirebbe un'occupanza

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

(Al_{0.90}Fe_{0.10}). Le distanze Al–O ottenute in questo studio sono coerenti con le distanze di legame ottenute sulla base dei raggi ionici effettivi proposti da Shannon (1976). Per quanto riguarda le distanze di legame del potassio, quando questo ione sarà ottaedricamente coordinato da sei molecole di H₂O avrà una distanza di legame K–O₂ di 2.996(2) Å ovvero 0.216 Å più lunga rispetto ai valori ideali ottenuti da Shannon (1976). Nel secondo poliedro, che si osserva esclusivamente quando il tetraedro dello zolfo assume una configurazione SOB, il potassio sarà coordinato da sei O₂ e da 2 O₄B con distanze di legame rispettivamente di 2.996(2) e 2.644(3) Å (Fig. 5.2). In questo secondo caso rispetto ai valori di 2.93 Å, previsti da Shannon (1976), si osserva un allungamento di 0.066 Å nelle distanze di legame K–O che potrebbe essere legato alla parziale sostituzione del K con il Tl. I valori ottenuti sono in accordo con la densità elettronica raffinata che suggerirebbe un'occupazione (K_{0.90}Tl_{0.10}). Le distanze di legame K–O₄B ottenute nel seguente lavoro di tesi sono coerenti con i valori ricavati da Nyburg *et al.* (2000) e Ballirano (2015); le distanze K–O₂ presentano, invece, un espansione di 0.05 Å rispetto ai valori ottenuti dagli autori di riferimento. Nella figura 5.3. e 5.4. sono riportate le strutture ideali ottenute per l'allume-(K) quando si verifica solo la configurazione SOA o la sola SOB.

Tabella 5.5 - Distanze di legame nei poliedri dell'allume-(K) in (Å) ottenute nel seguente lavoro di tesi comparati con quelli ottenuti da Ballirano (2015) e Nyburg *et al.* (2000)

	Questo studio		Ballirano (2015)	Nyburg <i>et al.</i> (2000)
Sito				
S	– O3A	1.476(3) × 3	1.497(5)	1.472(2)
	– O4A	1.437(2)	1.382(8)	1.447(4)
	media	1.466	1.468	1.466
	– O3B	1.456(2) × 3	1.461(10)	1.460(4)
	– O4B	1.403(2)	1.417(18)	1.418(7)
	media	1.443	1.450	1.450
K	– O ₂	2.996(2) × 6	2.9473(24)	2.9540(10)
	– O ₄ B	2.644(3) × 2	2.638(18)	2.636(5)
Al	– O ₁	1.890(3) × 6	1.8674(21)	1.8750(10)

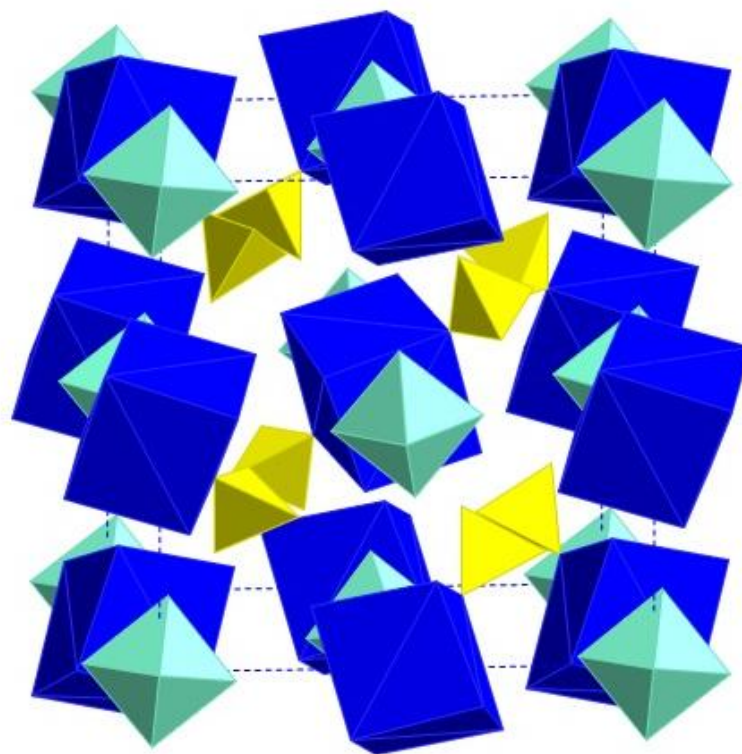


Fig. 5.3. – Rappresentazione ideale della struttura dell'allume-(K) nel caso in cui si verifica la sola configurazione SOA. Questa configurazione genera dei poliedri $K(H_2O)_6$. I poliedri blu scuro sono centrati dal K, quelli celeste dall'Al e quelli gialli dallo S.

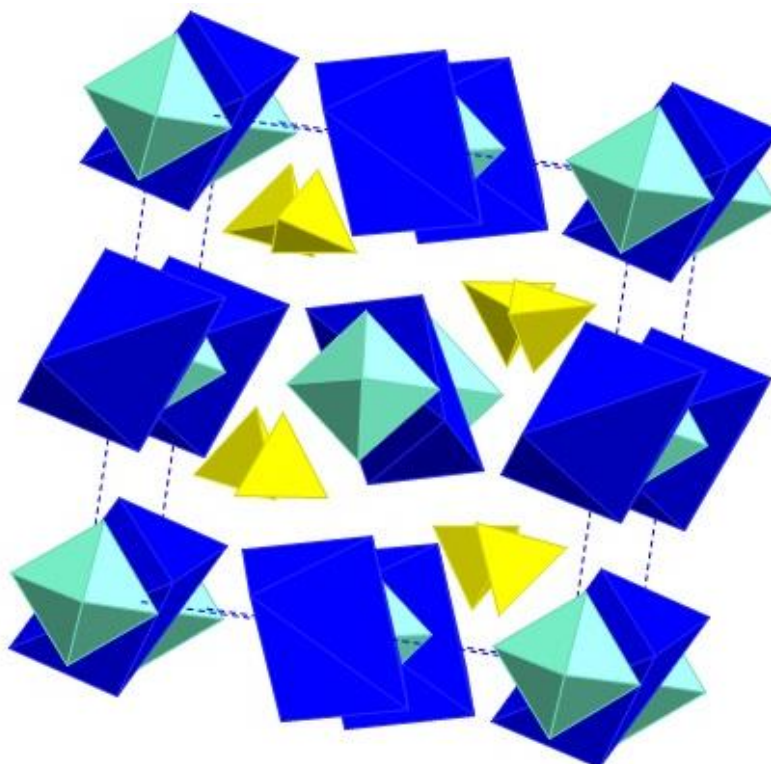


Fig. 5.4 – Rappresentazione ideale della struttura dell'allume-(K) nel caso in cui si verifichi la sola configurazione SOB. Questa configurazione genera dei poliedri $[K(H_2O)_6(O_4B)_2]$. I poliedri blu scuro sono centrati dal K, quelli celeste dall'Al e quelli gialli dallo S.

Legami idrogeno

I poliedri presenti nella struttura dell'allume-(K) sono connessi con i tetraedri SO_4 da legami a ponte idrogeno. L'unico legame non idrogeno presente nella struttura è quello che si verifica nei poliedri $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{O4B})_2]$ dove il potassio è direttamente legato, tramite l'O4B, con i tetraedri SOB. Secondo Ballirano (2015) i legami a idrogeno in questa struttura contribuiscono fortemente nell'orientazione dei gruppi SO_4 . Dagli studi condotti, sempre dallo stesso autore, emerge inoltre che i poliedri $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6$ e i tetraedri SOA sono connessi da legami a idrogeno da forti a deboli con valori delle distanze $\text{O}\dots\text{O}$ di circa 2.70 Å. Al contrario i poliedri $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{O4B})_2]$ sono fortemente legati ai tetraedri SOB dall'O4B e da ulteriori deboli e molto deboli legami a idrogeno caratterizzati da una distanza di legame di circa 3.00 Å. Sempre dagli studi effettuati da Ballirano (2015) emerge che l'ottaedro $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ è legato attraverso deboli legami idrogeno (2.8 Å) ai tetraedri SOB.

Dai raffinamenti effettuati in questo lavoro di tesi è stato possibile individuare, nella mappa delle differenze di Fourier, la posizione di quattro atomi di idrogeno. Le coordinate e i parametri termici isotropi di questi atomi sono riportati nella tabella 5.4. Gli atomi H1 ed H3 sono gli idrogeni delle molecole di H_2O ottaedricamente coordinati all'alluminio. L'atomo di idrogeno H1 determina un legame a ponte idrogeno tra i poliedri del K e gli ottaedri dell'alluminio con una distanza tra O1 e O2 di 2.624 Å. Anche l'H3 è un legame idrogeno che unisce l'ottaedro dell'alluminio con il tetraedro SOA con una distanza tra O1 e O3A di 2.602 Å. Gli atomi di idrogeno H2 e H4 sono legati all'O2 del potassio e formano legami a ponte idrogeno con l'O3B, l'O3A e l'O4A del gruppo solfato. Tutte le distanze di legame e gli angoli delle molecole di H_2O ottenute nel seguente lavoro di tesi sono riportate nella tabella 5.6.

Tabella 5.6 - Distanze di legame (in Å) e angoli (in °) delle molecole di H_2O coordinate all'ottaedro dell'alluminio e ai poliedri del potassio

Atomi	Angoli (°)	Distanze (Å)		
ABC	ABC	AB	AC	BC
O1...H1- O2	176(1)	0.844(2)	2.624(3)	1.782(3)
O2...H2- O3A	164(1)	0.803(2)	2.752(3)	1.972(3)
O2...H2- O3B	160(1)	0.803(2)	2.879(3)	2.099(3)
O1...H3- O3A	169(1)	0.832(2)	2.602(3)	1.781(3)
O2...H4- O4A	165(1)	0.765(2)	2.793(3)	2.047(3)
O1...H3- O3B	160(1)	0.832(2)	2.837(3)	2.041(3)

Bilancio di valenza

Nella tabella 5.7 sono riportati i bilanci di valenza, espressi in unità di valenza ($v.u$) relativi all'allume-(K) studiato nel seguente lavoro di tesi. La somma dei bilanci di valenza, calcolata

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

tenendo in considerazione l'occupazione mista dei siti, osservata dal raffinamento strutturale, presenta dei valori in buon accordo con quelli ideali. Dai risultati ottenuti emerge che il poliedro del potassio ottaedricamente coordinato da 6 molecole di H₂O, è molto sottosaturato con una somma del bilancio di valenza di 0.54 rispetto al valore ideale di 1 v.u. Ogni poliedro del potassio nella struttura dell'allume-(K) è circondato da 8 tetraedri SO₄ di cui due in una posizione tale da poter formare ulteriori legami con due O4B. In questo poliedro [K(H₂O)₆(O4B)₂] il potassio, ricevendo un'ulteriore valenza di legame di 0.12 per ogni legame O4B aggiuntivo, avrà una somma del legame di valenza di 0.66 v.u; sarà dunque sempre sottosaturato rispetto al valore ideale. Il sito dell'alluminio è sovrassaturato presentando dei valori di 3.25 v.u rispetto ai valori ideali di 3.00 v.u. Questa sovrassaturazione è legata alla distanza Al–O più corta (1.890 Å) rispetto alla distanza ideale (1.90 Å) che si otterrebbe utilizzando i raggi ionici effettivi proposti da Shannon (1976). Anche la somma del bilancio relativa al tetraedro dello zolfo è leggermente sovrassaturato con un valore di 6.28 v.u rispetto al valore ideale di 6.00 v.u

Tabella 5.7 – Somma del bilancio di valenza (in v.u) dei cationi e degli anioni presenti nella struttura dell'allume-(K)

	Al	K	S	$\Sigma_a v$	Legami H (accettori)	$\Sigma_a v$
O1	6 × 0.54 ↓			0.54 × 1 →	-0.28(H1) -0.23(H3) -0.04(H3)	-0.01
O2		6 × 0.09 ↓		0.09 × 1 →	+0.28(H1) -0.15(H4) -0.16(H2)	0.06
O3A			1.50 × 3* ↓	1.50 × 1 →	+0.23(H3) +0.17(H2)	1.90
O4A			1.70* ↓	1.70 × 1 →	+0.30(H4)	2.00
O3B			1.57** × 3 ↓	1.57 × 1 →	+0.04(H3) +0.03(H2)	1.64
O4B		2 × 0.06 ↓	1.88** ↓	1.88 × 1 →		1.88
$\Sigma_c v$	3.25	0.66	6.28 ⁺			

Con (*), nel sito dello zolfo, si indicano i valori che bisogna sommare per ottenere la somma del bilancio di valenza sullo S nella configurazione SOA. Quelli indicati con il simbolo(**) indicano i valori che bisogna sommare per ottenere la somma del bilancio di valenza sullo stesso sito nella configurazione SOB.

Con (+) si indica la somma del bilancio di valenza dello zolfo tenendo in considerazione il disordine posizionale degli ossigeni.

6. Melanterite

La melanterite, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ è un solfato di Fe^{2+} appartenente al gruppo omonimo, serie di solfati eptaidrati di simmetria monoclina e gruppo spaziale $P2_1/c$ (Tabella 6.1).

Tabella 6.1 – Specie mineralogiche del gruppo della melanterite

Specie	Formula chimica	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>V</i> (Å ³)	Ref.
Alpersite	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14.17	6.53	10.84	105.92	964.7	[1]
Bieberite	$\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14.05	6.49	10.92	105.23	961.7	[2]
Boothite	$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14.19	6.54	10.82	106.02	975.5	[3]
Mallardite	$\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14.15	6.50	11.06	105.60	979.7	[4]
Melanterite	$\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14.08	6.50	11.05	105.60	974.5	[5]
Zincmelanterite	$\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14.07	6.51	10.94	105.58	964.1	[5]

[1] Peterson (2006); [2] Kellersohn *et al.* (1991); [3] Leverett *et al.* (2004); [4] Nambu *et al.* (1979); [5]

Anderson e Peterson (2007).

Conosciuto da secoli come fonte per ottenere l'acido solforico e noto come vetriolo verde, il suo nome entrò nella letteratura mineralogica nella prima metà del XIX secolo (Beudant, 1832; Haidinger, 1845). La melanterite è un comunissimo prodotto di alterazione dei solfuri di ferro e come tale è presente in numerose località mondiali: su www.mindat.org sono riportate oltre 900 differenti località di ritrovamento di questa specie. La melanterite può formarsi sia per cristallizzazione diretta sulla superficie della pirite sia per precipitazione da una soluzione acquosa iperacida ricca in Fe^{2+} e $(\text{SO}_4)^{2-}$. Nelle mineralizzazioni a barite, pirite e ossidi di ferro delle Alpi Apuane, questa specie è stata osservata in tutti i siti minerari (Biagioni, 2009). A Fornovolasco la melanterite compare sotto forma di efflorescenze e riccioli di colore azzurro-verdastro, fibrosi, lunghi fino a 3-4 cm (Fig. 6.1 e 6.2). Questo è l'aspetto tipico della melanterite all'interno delle masse di solfati studiate (cumulo I, II e III); tuttavia nel cumulo II, all'interno delle cavità della römerite microcristallina, sono stati osservati anche rari cristalli di abito pseudo-ottaedrico, per lo sviluppo equidimensionale delle forme $\{110\}$, $\{001\}$ e $\{\bar{1}01\}$, azzurro-verdastri, trasparenti, grandi fino a 5 mm. Sempre nel cumulo II, questo minerale si presenta come granuli rotondeggianti, incolori ed equidimensionali (Fig. 6.3) o come cristalli incolori allungati. Nel cumulo I la melanterite si associa ad alotrichite, mentre nel cumulo III è tipicamente associata a epsomite. Più complessa risulta la mineralogia del cumulo II, dove lo stesso minerale si associa ad alotrichite e römerite. Nella figura 6.4 si può osservare un cristallo fibroso di melanterite che a causa della disidratazione successiva al campionamento, indotta dalla variazione delle condizioni di temperatura e umidità relativa, si è trasformato in rozenite assumendo una colorazione bianco latte. La rozenite è un solfato di ferro tetra-idrato, appartenente al gruppo omonimo, che presenta simmetria monoclina e gruppo spaziale $P2_1/n$.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

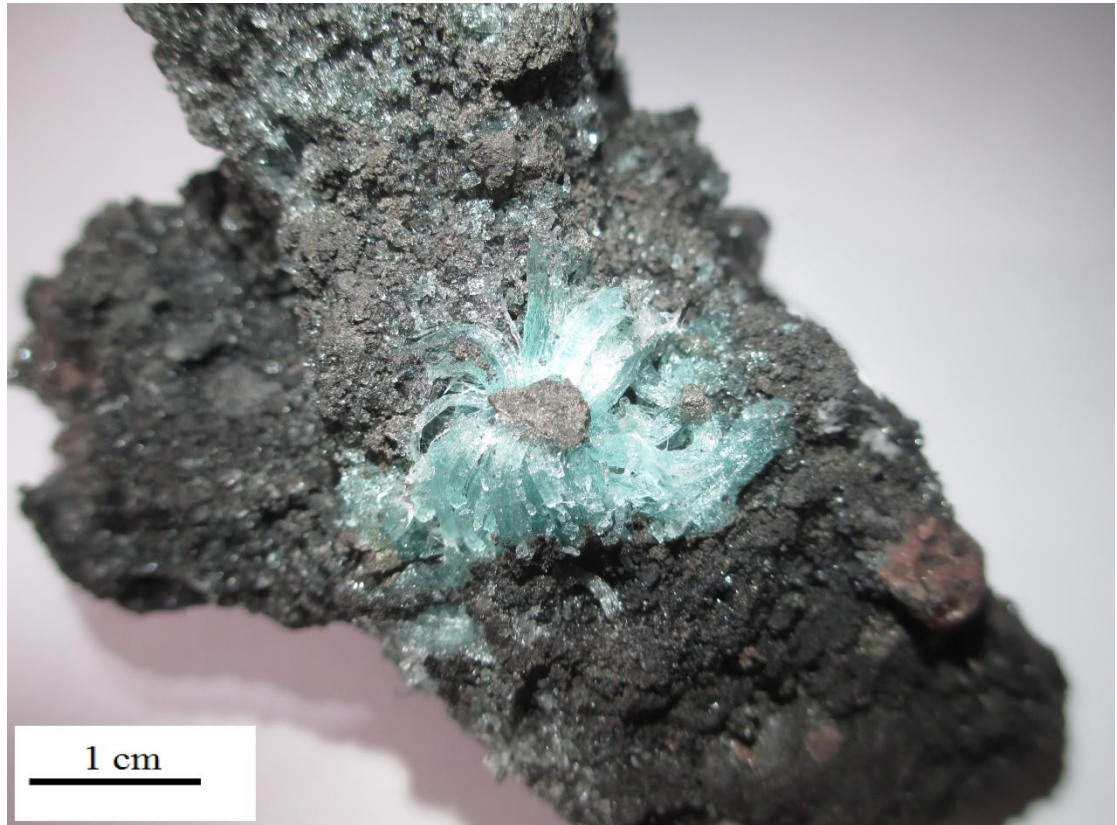


Fig. 6.1 – Cristalli fibroso-raggiati di melanterite che si sviluppano attorno ad un nucleo di pirite.

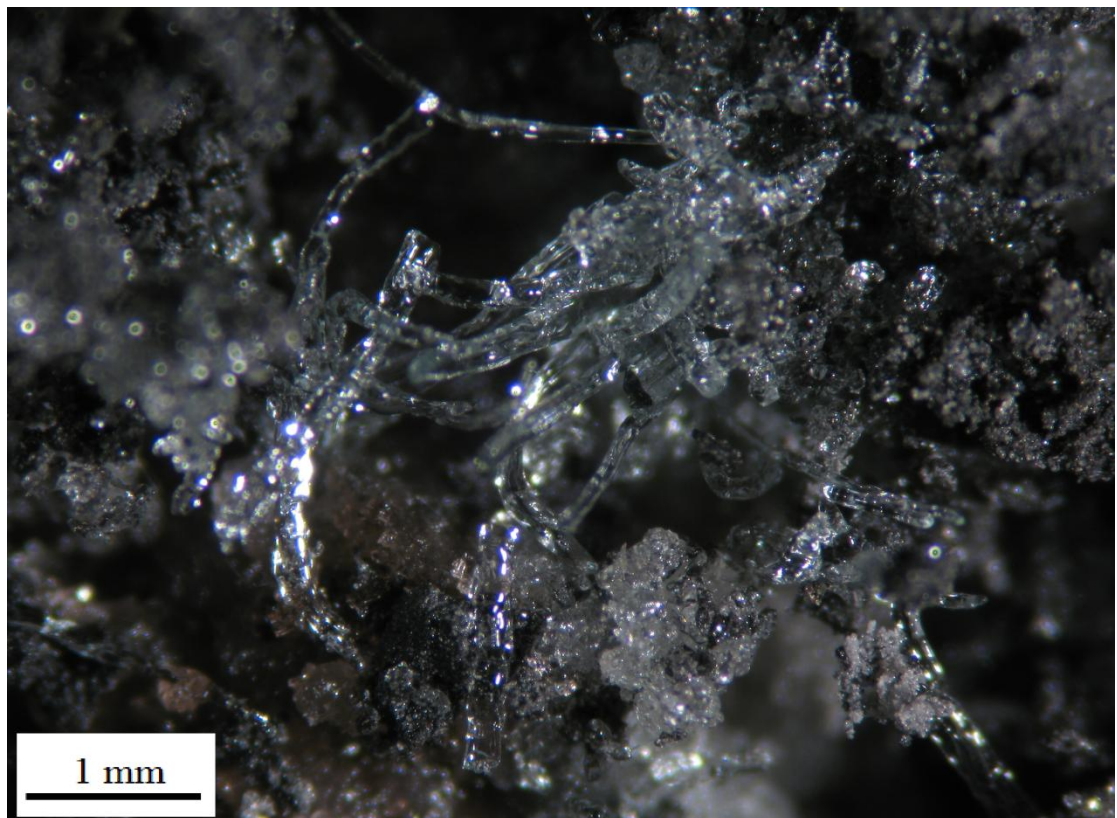


Fig. 6.2 – Aggregati eccentrici di cristalli millimetrici incolori di melanterite.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

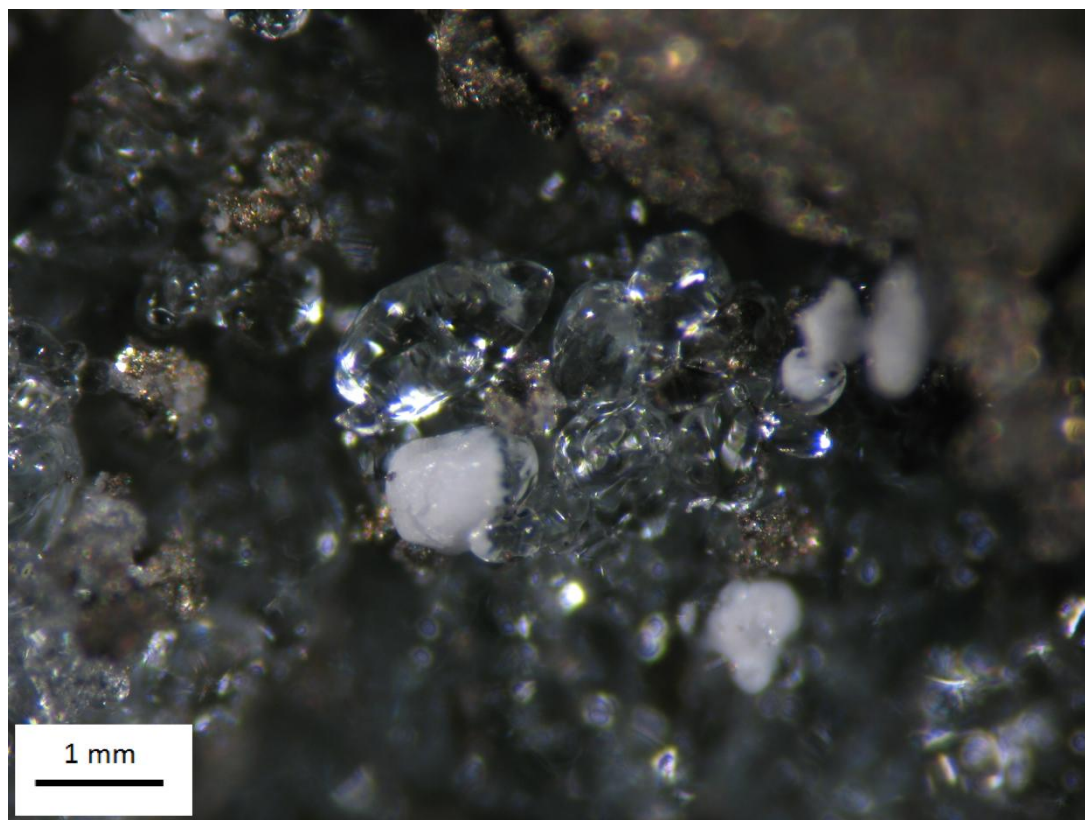


Fig. 6.3 – Cristalli rotondeggianti ed equidimensionali di melanterite.

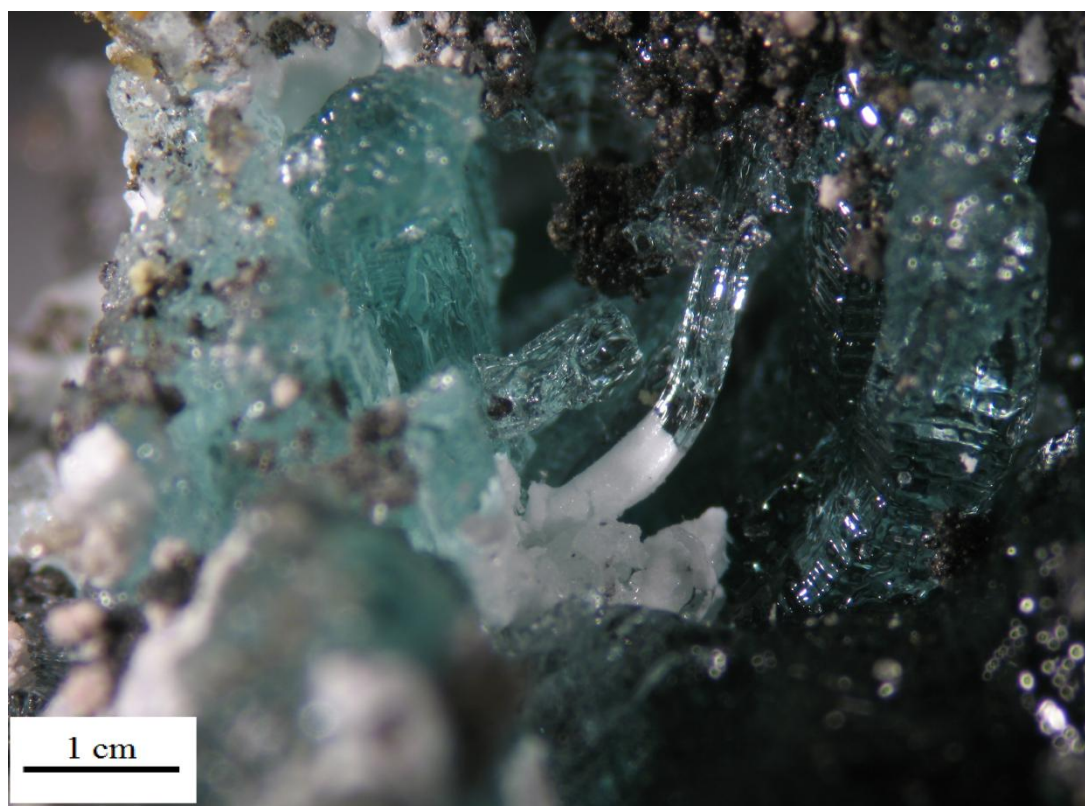


Fig. 6.4 – Cristalli azzurri di melanterite, al centro della foto, la melanterite (azzurra) si è parzialmente disidratata in rozenite (bianco latte).

6.1. Dati diffrattometrici

La melanterite è stata preliminarmente identificata tramite diffrattogramma di polveri con camera Gandolfi da 114.6 mm e radiazione Cu $K\alpha$ con filtro di Ni. I dati raccolti sono riportati in Tabella 6.2 e sono stati confrontati con il diffrattogramma calcolato dal modello strutturale descritto nelle pagine seguenti.

Tabella 6.2 – Diffrattogramma di polveri della melanterite studiata comparata con il diffrattogramma calcolato ottenuto dal modello strutturale del seguente lavoro di tesi

d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	I_{calc}	hkl	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	I_{calc}	hkl
6.74	f	6.77	5	2 0 0	2.735	F	2.731	11	4 1 1
6.45	d	-	-	-	2.637	F	2.621	8	-4 1 3
5.89	dd	5.86	2	-	2.525	Dd	2.528	2	-3 2 2
5.76	dd	-	-	-	2.476	Dd	2.472	3	3 2 1
-	-	5.54	8	0 1 1	2.432	Dd	2.435	3	-4 0 4
5.42	f	5.48	14	-1 0 2	2.395	Dd	2.397	4	0 2 3
		5.41	4	-1 1 1	2.318	D	2.316	4	-6 0 2
5.32	dd	5.32	6	0 0 2	2.181	Dd	2.182	2	-6 1 2
4.871	ff	4.90	100	1 1 1	2.082	Dd	2.081	4	1 3 1
		4.87	54	-2 0 2	2.052	Dd	2.052	3	-3 1 5
4.540	d	4.55	10	1 0 2	2.014	Dd	2.016	3	-1 3 2
4.213	dd	-	-	-	-	-	2.013	5	4 2 2
4.023	f	4.024	11	2 1 1	1.965	F	1.963	11	-3 3 1
3.776	ff	3.773	61	-3 1 1	1.930	Dd	1.930	4	1 1 5
		3.727	18	2 0 2	1.921	Dd	-	-	-
3.381	dd	3.389	5	4 0 0	1.912	dd	1.914	4	-7 1 1
3.249	f	3.252	24	0 2 0	1.886	d	1.886	2	-6 2 2
3.200	f	3.205	15	-1 1 3	1.864	dd	1.863	5	4 0 4
-	-	3.123	7	-2 1 3	1.819	dd	1.815	1	2 1 5
3.116	d	3.114	2	0 1 3	1.803	dd	1.803	2	-3 3 3
3.096	dd	3.084	2	-121	1.758	dd	1.758	1	4 3 1
3.064	dd	3.062	6	3 0 2	1.711	dd	1.710	4	-6 2 4
3.006	d	3.060	7	4 1 0	1.698	dd	1.694	2	8 0 0
2.930	dd	2.934	5	-1 2 2	1.692	dd	1.692	4	3 1 5
		2.905	2	-3 1 3	1.669	dd	-	-	-
2.790	d	2.795	7	3 1 2	1.661	dd	-	-	-
		2.752	7	-1 0 4	1.632	dd	1.630	2	5 3 1

Tutte le distanze interplanari sia osservate (d_{obs}) che calcolate (d_{calc}), sono espresse in Å.

Le intensità dei picchi, ottenuti dal diffrattogramma di polvere, sono state stimate visivamente; ff: molto forte, f: forte, d: debole, dd: molto debole

I parametri di cella raffinati dal diffrattogramma di polveri sulla base di 34 riflessi univocamente indicizzati utilizzando il software UnitCell (Holland e Redfern, 1997), sono: $a = 14.098(2)$, $b = 6.46(1)$, $c = 11.06(2)$ Å, $\beta = 105.61(1)^\circ$, $V = 970.01(2)$ Å³. Le distanze interplanari osservate nel diffrattogramma di polvere, assenti nel diffrattogramma calcolato sono state interpretate, utilizzando i dati disponibili sul database Rruff, come picchi della diffrazione della rozenite. Questo solfato di ferro tetra-idrato è stato prodotto dall'interazione tra il campione e il fascio di raggi X che ha determinato la disidratazione della melanterite.

6.2. Dati chimici

Le analisi semi-quantitative sui campioni di melanterite sono state effettuate utilizzando un SEM-EDS con le seguenti condizioni sperimentali: differenza di potenziale applicata 20 Kv e dimensioni del fascio 5 μm . Queste analisi hanno mostrato Fe, S e Mg quali unici elementi con $Z > 9$ sopra il limite di rilevabilità strumentale. I dati ottenuti sono riportati nella tabella 6.3.

Tabella 6.3 Analisi chimiche effettuate sulla melanterite	
Ossidi	wt% ricalcolate
FeO	45.47
MgO	1.64
SO ₃	52.89
Tot.	100

La formula empirica della melanterite, ricalcolata sulla base di 4 O pfu, assumendo la presenza di 7 molecole di H₂O, è (Fe_{0.95} Mg_{0.06})_{Σ1.01}S_{1.00}O₄ · 7H₂O in buono accordo con la formula ideale FeSO₄ · 7H₂O.

6.3. Dati spettroscopici

Lo spettro Raman è stato raccolto un *range* che va da 100 a 4000 cm^{-1} . Al fine di evidenziarne e meglio interpretare i picchi, lo spettro è stato diviso in due porzioni. La prima porzione va da 100 e 1200 cm^{-1} ed è mostrato in Figura 6.5.

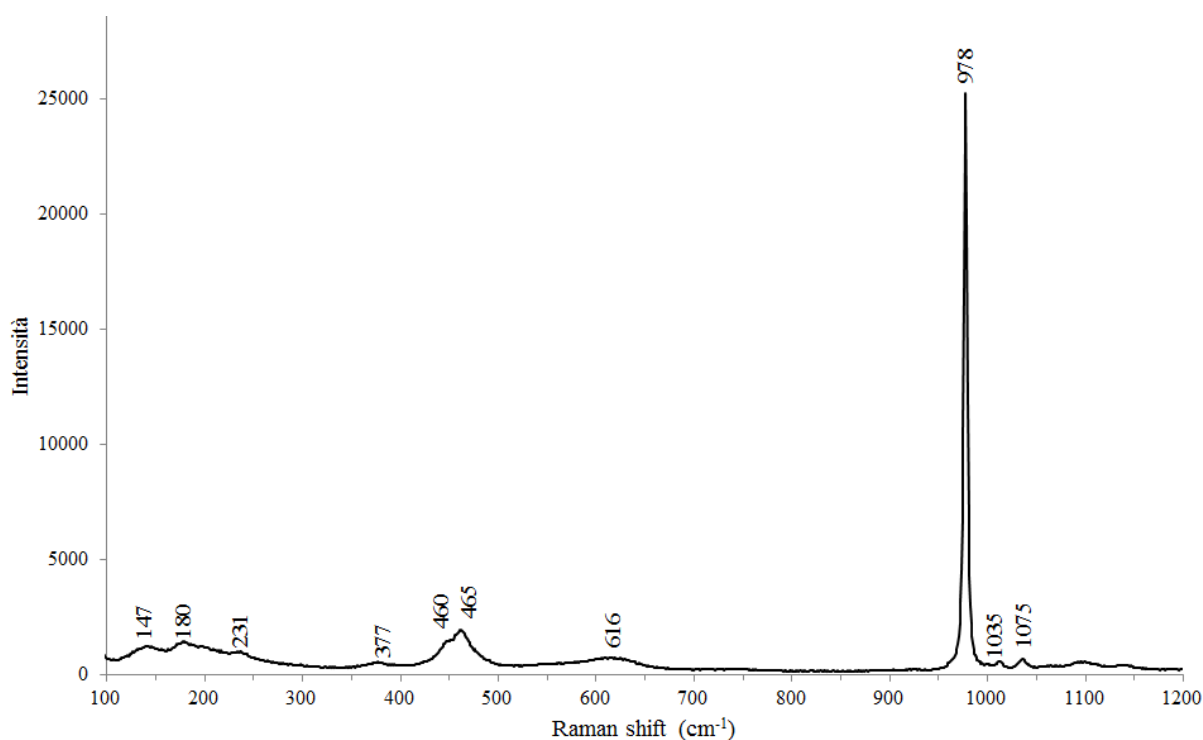


Fig. 6. 5. – Spettro Raman della melanterite studiata; regione compresa tra 100 e 1200 cm^{-1} .

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

La linea Raman più intensa, a 978 cm^{-1} , corrisponde allo *stretching* simmetrico ν_1 del gruppo solfato. I modi ν_2 , dovuti al *bending* simmetrico dello stesso gruppo, sono a 460 e 465 cm^{-1} . I modi ν_3 , corrispondenti allo *stretching* asimmetrico dello ione solfato, sono stati individuati a 1035 e 1075 cm^{-1} . Il picco a 616 cm^{-1} è stato attribuito ai modi vibrazionali ν_4 ovvero al *bending asimmetrico* del gruppo SO_4 . Le bande tra 147 e 377 cm^{-1} sono state attribuite ai modi vibrazionali M–O dovute alle interazioni tra i cationi e gli ossigeni delle molecole di H_2O . In figura 6.6 è riportata la parte dello spettro che va da 2900 a 3700 cm^{-1} . Tutti i dati raccolti sono riportati in Tabella 6.4.

Tabella 6.4 – Bande Raman (in cm^{-1}) della melanterite studiata

Questo studio	Attribuzione
146 179 230 377	M–O
460 465	
616	
978	
1035 1075	$\nu_3(\text{SO}_4)$
3321 3361 3425 3352	

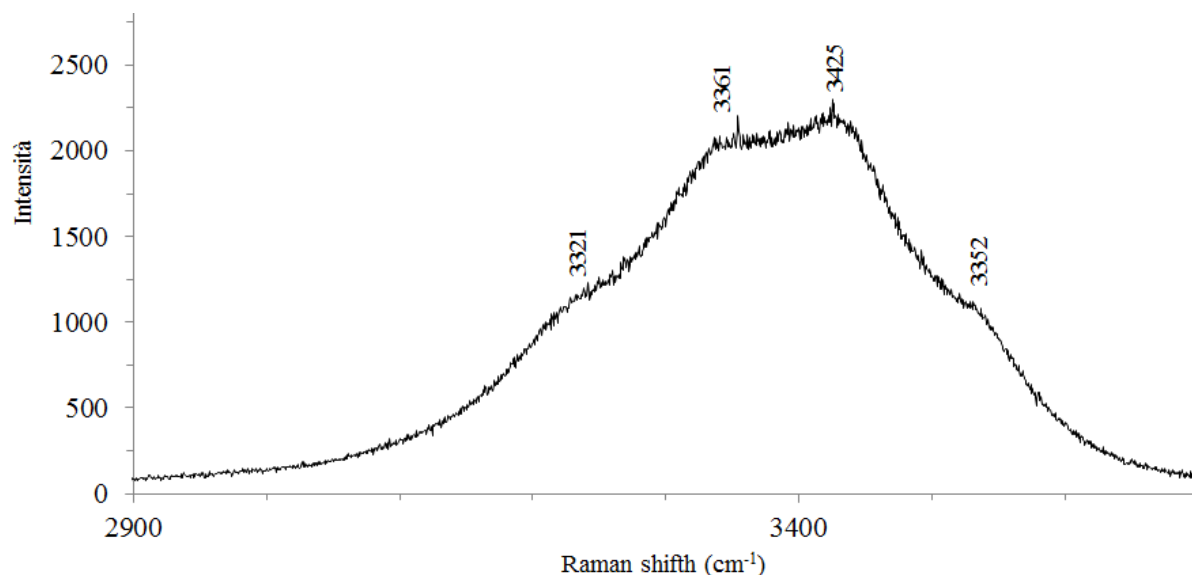


Fig. 6. 6 – Spettro Raman della melanterite studiata; regione compresa tra 2900 e 3700 cm^{-1} .

6.4. Dati strutturali

Sono stati raccolti 1646 frames in modalità ω e ϕ , con rotazioni di 0.5° in ϕ e un tempo di esposizione di 5 secondi per frame. I dati di intensità sono stati corretti per i fattori di Lorentz-polarizzazione ed assorbimento utilizzando il software Apex 2 (Bruker AXS Inc., 2008). I test statistici su $|E|$ ($|E^2 - 1| = 0.865$) e le assenze sistematiche sono in accordo con la simmetria del gruppo spaziale $P2_1/c$. I parametri di cella raffinati sono $a = 14.075(8)$, $b = 6.501(4)$, $c = 11.043(6)$ Å, $\beta = 105.632(3)^\circ$, $V = 973.1(1)$ Å³. La struttura è stata raffinata partendo dalle coordinate di Anderson e Peterson (2007). Il raffinamento isotropo dà un fattore di accordo $R_1 = 0.077$; tale fattore scende a 0.071 assumendo un modello anisotropo per la descrizione dei parametri termici dei cationi. Infine, il modello nel quale anche gli anioni presentano un moto anisotropo ha condotto a un fattore di accordo $R_1 = 0.034$. La posizione degli atomi di H è stata individuata tramite la mappa delle differenze di Fourier; infatti, benché tali coordinate fossero già state riportate nel modello strutturale di Anderson e Peterson (2007) si è preferito procedere a una nuova individuazione delle stesse. Raffinando le coordinate così trovate, le distanze O–H risultavano troppo corte (fino a circa 0.60) e pertanto sono stati imposti dei *constraints* di 1.00 Å su tali distanze. Al termine del processo di raffinamento, il fattore di accordo finale era $R_1 = 0.0258$. Le informazioni sul cristallo utilizzato e i dettagli della raccolta dei dati di intensità e del raffinamento sono riportati nella tabella 6.5. Le coordinate frazionarie e i parametri relativi ai parametri termici isotropi ed anisotropi della melanterite sono invece riportati nella tabella 6.6.

Tabella 6.5 – Dettagli sul cristallo, sulla raccolta e sul raffinamento strutturale della melanterite

Dati del cristallo	
Dimensioni (mm ³)	0.13 × 0.08 × 0.08
Gruppo spaziale	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	14.0751(8)
<i>b</i> (Å)	6.5014(4)
<i>c</i> (Å)	11.0426(6)
β (°)	105.632(3)
<i>V</i> (Å ³)	973.11(9)
<i>Z</i>	4
Raccolta dati e raffinamento	
Radiazione, lunghezza d'onda (Å)	Mo <i>K</i> α, λ = 0.71073
Temperatura (K)	293
2θ (°) massimo osservato	64.90
Riflessi misurati	19473
Riflessi unici	3514
Riflessi $F_o > 4\sigma(F_o)$	3166
R_{int} dopo correzione per l'assorbimento	0.0195
$R\sigma$	0.0127
Intervallo degli indici <i>h, k, l</i>	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 22
	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 9
	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
$R [F_o > 4 \sigma F_o]$	0.0258
R (tutti i dati)	0.0291
wR (on F_o^2)	0.0797
Goof	1.078
Numero di parametri raffinati	177
Picchi residui massimi e minimi (e/Å ³)	0.44 (a 0.27 Å da O5) -0.57 (a 0.39 Å da Fe1)

Tabella 6.6.– Coordinate atomiche frazionarie e parametri termici isotropi ed equivalenti isotropi (in Å²) della melanterite

Sito	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq/iso}</i> *
Fe1	0	0	0	0.02364(4)
Fe2	½	0	½	0.02351(4)
S	0.77328(4)	-0.02837(4)	0.32382(4)	0.02002(4)
O1	0.79527(4)	-0.02932(3)	0.46277(4)	0.02859(4)
O2	0.86257(4)	0.03697(4)	0.28805(4)	0.03015(3)
O3	0.69220(4)	0.11609(4)	0.27307(4)	0.03384(3)
O4	0.74538(4)	-0.23623(2)	0.27401(4)	0.03226(3)
O5	-0.11231(3)	-0.11621(4)	0.06879(3)	0.05164(3)
O6	0.10044(4)	-0.04229(4)	0.18178(3)	0.03707(3)
O7	-0.03028(4)	0.29316(3)	0.06780(4)	0.03327(3)
O8	0.52070(4)	-0.04132(5)	0.32031(4)	0.03259(3)
O9	0.43177(4)	0.28438(4)	0.44163(4)	0.03480(3)
O10	0.35473(4)	-0.14104(4)	0.44104(4)	0.03544(3)
O11	0.36373(4)	0.00524(3)	0.11513(3)	0.03513(3)
H51	-0.143(3)	-0.246(3)	0.050(3)	0.070(3)*
H52	-0.147(3)	-0.068(3)	0.149(3)	0.055(3)*
H61	0.125(3)	-0.177(3)	0.204(3)	0.061(3)*
H62	0.155(3)	0.049(3)	0.212(3)	0.069(3)*
H71	-0.089(3)	0.307(3)	0.038(3)	0.049(3)*
H72	0.013(3)	0.374(3)	0.132(3)	0.098(3)*
H81	0.470(3)	-0.028(3)	0.244(3)	0.059(3)*
H82	0.580(3)	0.014(3)	0.311(3)	0.054(3)*
H91	0.376(3)	0.278(3)	0.368(3)	0.067(3)*
H92	0.401(3)	0.342(3)	0.504(3)	0.109(2)*
H101	0.301(3)	-0.078(3)	0.463(3)	0.055(3)*
H102	0.339(3)	-0.225(3)	0.369(3)	0.072(3)*
H111	0.316(3)	0.082(3)	0.133(3)	0.096(3)*
H112	0.338(3)	-0.122(3)	0.075(3)	0.094(3)*

I valori riportati con l'asterisco, nell'ultima colonna, indicano i parametri termici isotropi; i valori senza asterisco indicano, invece, i parametri termici equivalenti isotropi.

Descrizione della struttura

La struttura della melanterite, come tutti i minerali del gruppo omonimo, è costituita da tetraedri isolati (SO₄)²⁻ e da due poliedri Fe1 e Fe2 centrati da atomi M²⁺ (Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn), cristallograficamente distinti, ottaedricamente coordinati da sei molecole di H₂O. Nella struttura è inoltre presente una molecola di H₂O interstiziale, collocata tra il tetraedro SO₄ e il poliedro Fe2, non direttamente legata ai cationi Fe e S ma vincolata da una serie di legami idrogeno. Nella struttura della melanterite i poliedri Fe1 sono collegati, attraverso i tetraedri SO₄, con i poliedri Fe2 da una rete di legami idrogeno, creando una struttura ondulata in cui si individua una strato SO₄–Fe1–SO₄–Fe2 (Fig. 6.7).

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

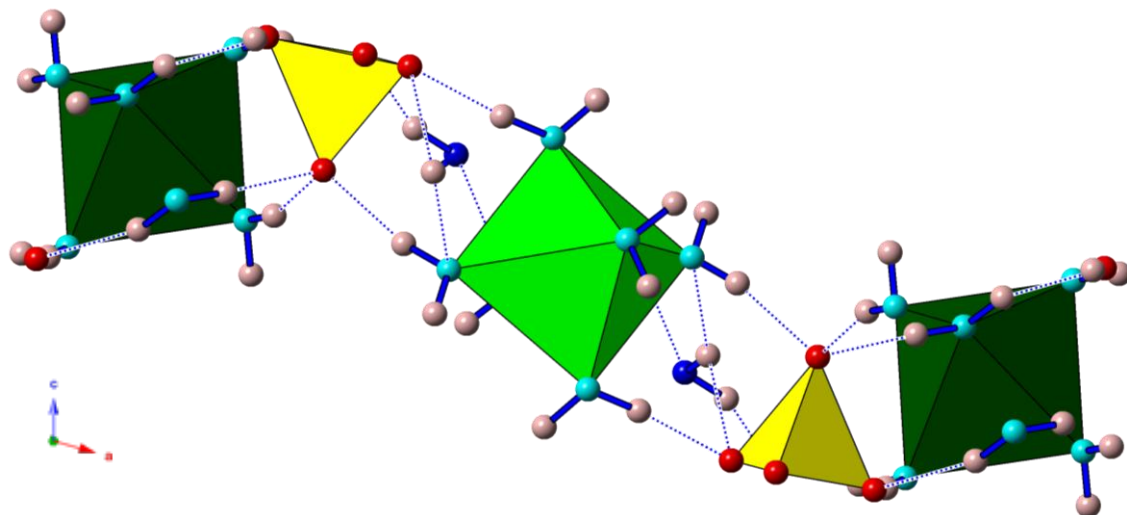


Fig.6.7 – Strato $\text{SO}_4\text{--Fe1--SO}_4\text{--Fe2}$ individuabile nella struttura della melanterite. I poliedri dei cationi Fe1 sono di colore verde scuro; i poliedri Fe2 sono di colore verde chiaro mentre i tetraedri $(\text{SO}_4)^{2-}$ sono gialli. Tutte le molecole di H_2O , coordinate ai cationi M^{2+} , presentano gli atomi di ossigeno di colore celeste e gli idrogeni rosa. Gli atomi di ossigeno delle molecole di H_2O interstiziale sono di colore blu.

Le distanze di legame Fe–O vanno da 2.072(4) Å a 2.174(4) Å, con un valore medio di 2.114 Å per il poliedro Fe1 e di 2.125 Å per il poliedro Fe2. Nei tetraedri le lunghezze di legame S–O concordano con i valori descritti nelle altre strutture dei solfati (Hawthorne *et al.* 2000). La media delle distanze di legame nei tetraedri SO_4^{2-} studiate è di 1.474 Å. Nella tabella 6.7 sono riportate tutte le distanze di legame misurate con i relativi valori medi.

Tabella 6. 6 - Distanze di legame (in Å) nei poliedri della melanterite

Sito			Sito			Sito		
Fe1	– O5	$2.0717(9) \times 2$	Fe2	– O8	$2.0984(8) \times 2$	S	– O1	1.4808(8)
	– O6	$2.1375(9) \times 2$		– O9	$2.1023(8) \times 2$		– O2	1.4778(8)
	– O7	$2.1321(8) \times 2$		– O10	$2.1745(8) \times 2$		– O3	1.4683(8)
							– O4	1.4726(8)
media		2.1137	media		2.1250	media		1.4748

Legami idrogeno

Come abbiamo precedentemente affermato, la struttura della melanterite è costituita da strati $\text{SO}_4\text{--Fe1--SO}_4\text{--Fe2}$ legati agli strati adiacenti esclusivamente da legami idrogeno (Fig. 6.8).

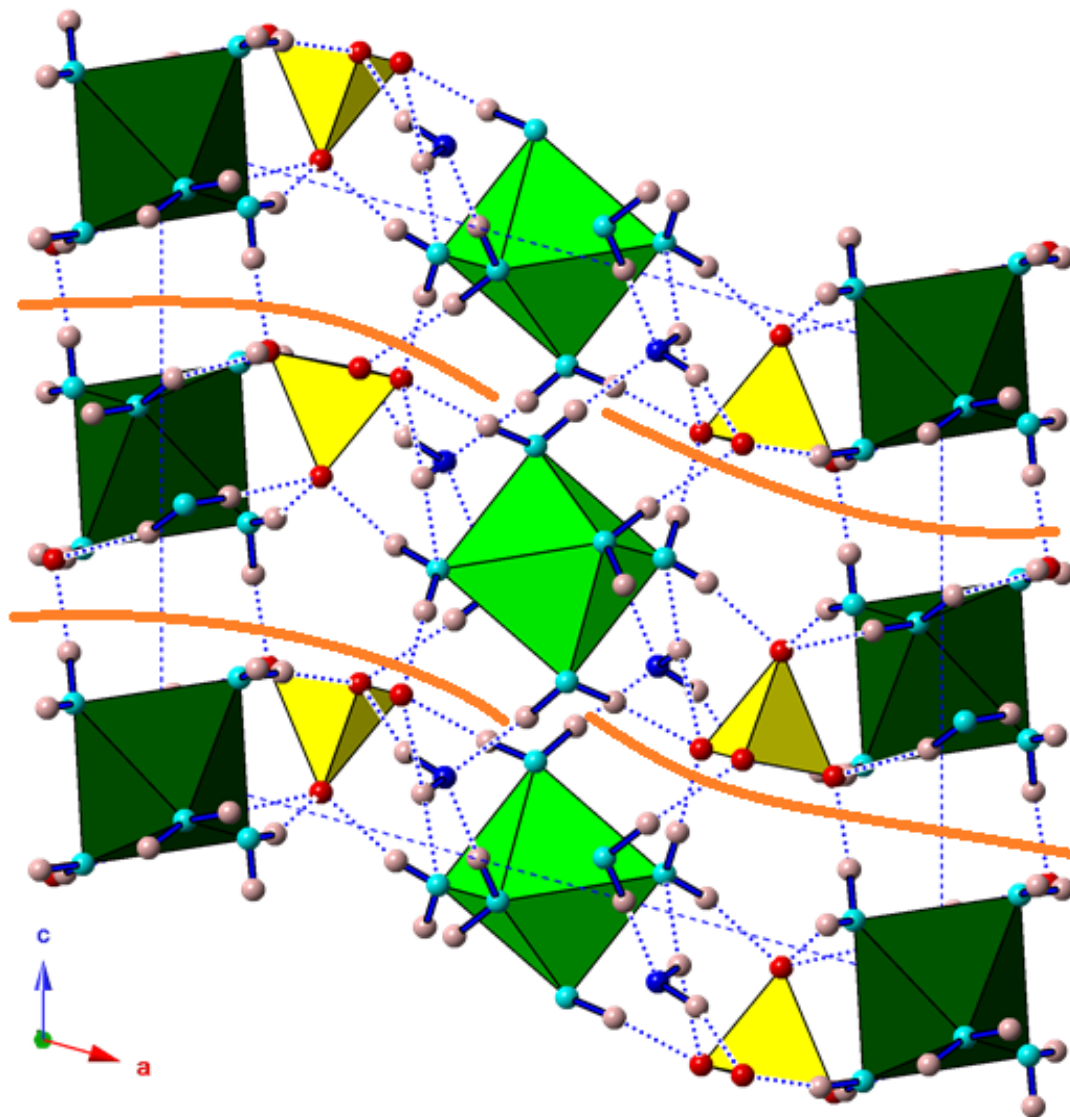


Fig. 6.8 – Struttura della melanterite osservata lungo l’asse **b**. In rosso sono evidenziati gli strati $\text{SO}_4\text{--Fe1--SO}_4\text{--Fe2}$ precedentemente discussi. Come si può osservare da questa figura, i collegamenti tra gli strati adiacenti si realizzano esclusivamente attraverso legami a idrogeno.

Gli idrogeni delle molecole di H_2O che coordinano il poliedro Fe1 formano legami a idrogeno con gli ossigeni dei tetraedri solfato adiacenti (Fig. 6.8). Nel poliedro Fe2, gli idrogeni delle molecole di H_2O coordinate, oltre a formare legami a idrogeno con i tetraedri SO_4 , formano legami con gli ossigeni dell’acqua interstiziale (Fig. 6.9).

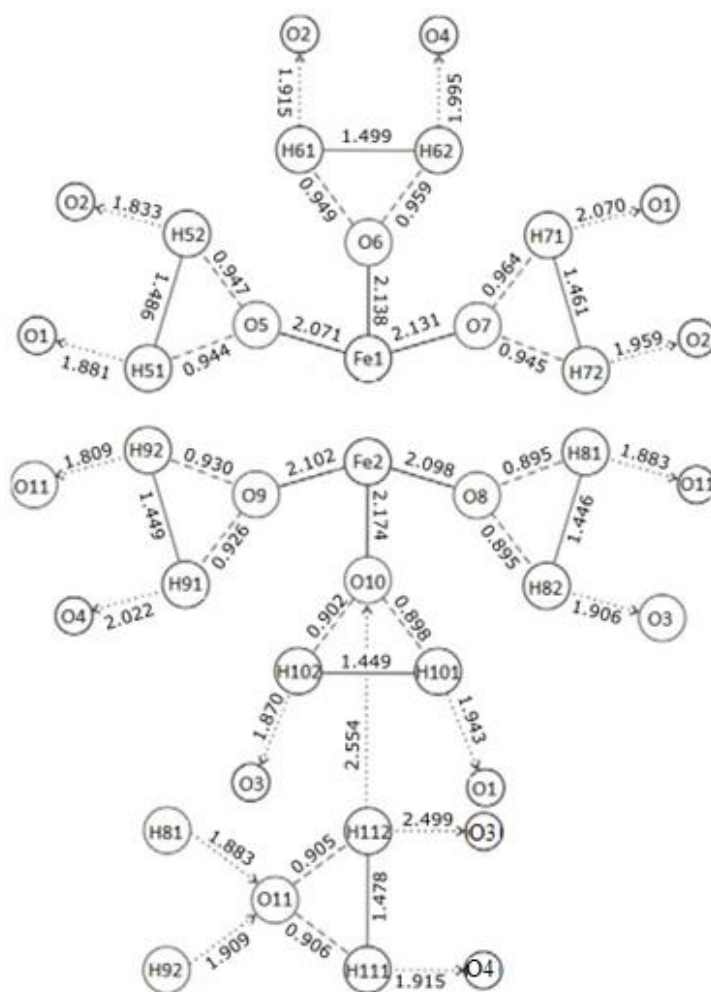


Fig. 6.9 - Schema rappresentativo dei legami a idrogeno presenti nella struttura della melanterite (da Anderson e Peterson, 2007 modificato). Questo diagramma non è in scala e rappresenta solo la topologia dei collegamenti possibili nella struttura. Le linee tratteggiate rappresentano le distanze O–H nelle molecole di H₂O. Le linee punteggiate collegano gli ossigeni accettori di legame idrogeno.

Dallo studio strutturale, infatti, è emerso che tra gli ossigeni coordinati ai cationi M^{2+} (Fig. 6.8), l'O10 è l'unico ad accettare un ulteriore legame a H derivante dalla molecola di H₂O interstiziale. Questo viene anche confermato dalla somma dei bilanci di valenza discussi nella tabella 6.9. Tutti i legami a ponte idrogeno presenti nella struttura della melanterite sono diretti verso un solo ossigeno. Tra questi fa eccezione l'H112; si tratta infatti di un idrogeno biforcuto ovvero rivolto verso due ossigeni, l'O3 e l'O10, rispettivamente ad una distanza di 2.449 Å dall'O3 e di 2.549 Å dall'O10 (Fig.6.10). Inoltre, sempre dalla tabella 6.8 e dalla figura 6.8, si nota che l'ossigeno della molecola di acqua interstiziale (O11) accetta due legami idrogeno rispettivamente dall'H81 e H92. Nella tabella 6.8 sono riportate le distanze di legame e gli angoli delle molecole di H₂O coordinate ai cationi Fe1 ed Fe2 e i valori relativi alla molecola di acqua interstiziale.

Tabella 6.8 – Distanze di legame (in Å) e angoli (in °) delle molecole di H₂O coordinate ai cationi Fe1 ed Fe2

Molecole di H ₂ O	O...H	H-O	O-H	H...O	H-H	H-O-H
O1...H51-O5-H52...O2	1.881(2)	0.945(3)	0.947(3)	1.883(2)	1.486(2)	112(1)
O2...H61-O6-H62...O4	1.915(2)	0.949(3)	0.959(3)	1.995(2)	1.461(2)	106(1)
O1...H71-O7- H72...O2	1.959(2)	0.945(3)	0.964(3)	2.070(2)	1.449(2)	106(1)
O11...H81-O8-H82...O3	1.883(2)	0.895(3)	0.895(3)	1.906(2)	1.446(2)	110(1)
O4...H91-O9- H92...O11	2.022(2)	0.924(3)	0.930(3)	1.809(2)	1.4998(2)	103(1)
O1...H101-O10-H102...O3	1.943(2)	0.898(3)	0.902(3)	1.870(2)	1.449(2)	115(1)
H ₂ O interstiziale O4...H111-O11-H112...O10	1.915(2)	0.906(3)	0.905(3)	2.549(2)	1.478(2)	109(1)
H ₂ O interstiziale O4...H111-O11-H112...O3				2.499(2)		
<O...H-O...O>	1.857	0.923	0.928	2.075	1.4775	108

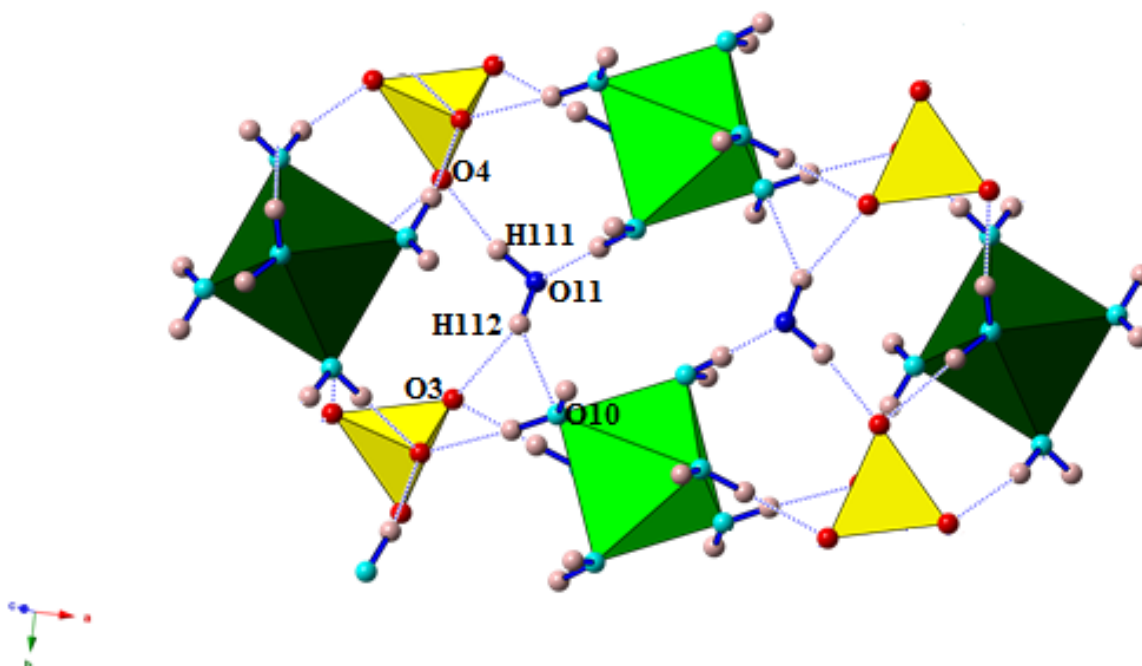


Fig. 6.10 – Particolare della struttura della melanterite in cui è possibile osservare il legame a idrogeno biforcuto dell'H112 che punta rispettivamente sull'O3 e sull'O10.

Bilancio di valenza

Nella tabella 6.8 è riportato il bilancio di valenza, espresso in unità di valenza v.u., relativo alla melanterite studiata nel presente lavoro di tesi. Dallo studio strutturale è stato osservato che l'O1 riceve una carica di 1.47 v.u dallo zolfo ed accetta tre legami idrogeno dall' H51, H71 e H101. L'O2 riceve una carica di 1.49 dallo zolfo ed accetta tre legami idrogeno dall'H52, H61 edall'H72. Entrambi, dalla somma del bilancio di valenza, sono coerenti con i valori ideali con valori rispettivamente di 2.00 v.u (O1) e di 2.03 v.u (O2). L'O3 accetta legami idrogeno dall'H82 che dall'H102 e infine dall'H112. Infine l'O4 riceve una carica di 1.51 dallo zolfo ed accetta tre legami idrogeno rispettivamente dall'H62, H91 e dall'H111. Il bilancio di valenza relativo al sito Fe1 mostra una leggera sovrassaturazione presentando dei valori di 2.16 v.u invece di 2.00 v.u. Questa sovrassaturazione potrebbe essere legata alla contrazione del poliedro (le distanze Fe–O sono 0.03 Å più corte rispetto ai volori ideali di 2.14 Å) a seguito della parziale sostituzione di Mg al posto del Fe (coerentemente con i dati chimici ottenuti).

Tabella 6.9 – Somma del bilancio di valenza, espressi in unità di valenza u.v., dei cationi e degli anioni presenti nella struttura della melanterite

	Fe1	Fe2	S	$\Sigma_a v$	Legami H (donatori)	Legami H (accettori)	$\Sigma_a v$
O1			1.47↓	1.47 ×1→		+0.20 (H51) +0.16 (H71) +0.17 (H101)	2.00
O2			1.48↓	1.48 ×1→		+0.21 (H52) +0.19 (H61) +0.14 (H72)	2.02
O3			1.52↓	1.52 ×1→		+0.18 (H82) +0.19 (H102) +0.12 (H112)	2.01
O4			1.51↓	1.51 ×1→		+0.16 (H62) +0.14 (H91) +0.19 (H111)	2.00
O5	0.40 × 2↓			0.40 ×1→	-0.20 (H51) -0.21 (H52)		-0.01
O6	0.34 × 2↓			0.34 ×1→	-0.19 (H61) -0.16 (H62)		-0.01
O7	0.34 × 2↓			0.34 ×1→	-0.16 (H71) -0.14 (H72)		0.04
O8		0.37 × 2↓		0.37 ×1→	-0.22 (H81) -0.18 (H82)		-0.03
O9		0.37 × 2↓		0.37 ×1→	-0.14 (H91) -0.21 (H92)		-0.02
O10		0.30 × 2↓		0.30 ×1→	-0.17 (H101) -0.19 (H102)	+0.12 (H112)	0.06
O11					-0.19 (H111) -0.12 (H112)	+0.22 (H81) +0.21 (H92)	0.12
$\Sigma_c v$	2.16	2.09	5.98				

7. Römerite

La römerite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, è un solfato idrato di ferro bi- e trivalente che cristallizza nel sistema triclino, gruppo spaziale $P\bar{1}$. La römerite è un prodotto di alterazione dei solfuri di ferro e come tale è presente in numerose località mondiali: su www.mindat.org sono riportate circa 150 differenti località di ritrovamento di questa specie. La römerite fu descritta per la prima volta da Grailich (1858) su campioni provenienti dalla miniera di Rammelsberg (Germania). Sulla base di determinazione morfologiche, Blass (1883) attribuì questa specie al sistema triclino. A causa della mancanza di precise restrizioni su come gli assi triclino dovessero essere orientati, ci fu un acceso dibattito riguardo alla scelta assiale più adeguata per descrivere la römerite; tra i vari contributi ricordiamo quelli di Linck (1889), Ungemach (1935) e Wolfe (1937). La struttura della römerite è stata determinata da Fanfani *et al.* (1970) utilizzando campioni provenienti dalla Dexter mine, Utah, USA, tramite diffrazione di raggi X con tecniche di cristallo singolo.

Bandy (1938) studiò le condizioni di formazione della römerite e le relazioni con gli altri solfati di ferro nei depositi di Quetena e Alcaparrosa, in Cile. Secondo quest'autore, la römerite sarebbe il primo solfato di ferro a formarsi, seguito dalla coquimbite $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ e dalla quenstedtite $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]$. Nelle mineralizzazioni a barite, pirite e ossidi di ferro delle Alpi Apuane, questa specie è stata osservata finora solo nel complesso minerario della Cava del Ferro, Fornovolasco (Biagioni *et al.* 2008). Qui la römerite è stata trovata esclusivamente nel cumulo II, in associazione ad altri solfati idrati quali alotrichite, copiapite, coquimbite, melanterite e voltaite. All'interno del cumulo studiato, questo solfato di ferro a valenza mista si presenta generalmente come aggregati microcristallini trasparenti, che possono essere incolori o rosa chiaro (Fig. 7.1). Sempre nel cumulo II la römerite è stata osservata all'interno di alcune cavità, presenti negli aggregati microcristallini rosa, come cristalli euedrali con una morfologia prismatica, dimensioni millimetriche e un caratteristico color caramello (Fig. 7.2).

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)



Fig. 7.1 – Aggregati microcristallini rosa di römerite.



Fig. 7.2 – Aggregato di cristalli cubici, millimetrici, color caramello; associati con alotrichite (cristalli aciculari, incolori). Foto di Matteo Chinellato (da www.mindat.org).

7.1. Dati diffrattometrici

La römerite   stata preliminarmente identificata tramite diffrattogramma di polveri con camera Gandolfi da 114.6 mm e radiazione Cu $K\alpha$ con filtro di Ni. I dati raccolti sono riportati in Tabella 7.1 e sono stati confrontati con il diffrattogramma calcolato sulla base del modello strutturale descritto nelle pagine seguenti.

Tabella 7.1 – Diffrattogramma di polveri della römerite studiata comparato con il diffrattogramma calcolato ottenuto dal modello strutturale

d_{oss}	I_{oss}	d_{calc}	I_{calc}	$h\ k\ l$	d_{oss}	I_{oss}	d_{calc}	I_{calc}	$h\ k\ l$
7.7	f	7.6	8	020	3.014	d	-	-	-
6.29	d	6.31	9	100	2.951	d	2.951	19	-141
5.66	dd	5.70	3	1-10	2.875	d	2.865	9	0-22
-	-	5.094	25	030	2.830	dd	2.831	5	150
5.068	d	5.069	3	1-10	2.789	dd	2.788	3	-122
-	-	5.049	41	120	2.707	d	2.699	3	-2-31
-	-	4.919	9	-101	-	-	2.664	8	032
-	-	4.793	100	0-21	2.621	f	2.626	10	-1-32
4.755	ff	4.747	9	-1-11	-	-	2.622	6	201
4.469	dd	-	-	-	-	-	2.612	10	211
4.248	dd	4.227	22	-1-21	2.547	dd	2.557	5	2-11
4.057	ff	4.061	22	101	2.416	dd	2.411	3	-212
-	-	4.051	64	-121	-	-	2.397	12	-1-42
-	-	3.978	30	111	2.369	d	2.366	8	061
3.805	dd	-3.820	3	040	2.227	dd	2.220	3	-161
3.662	d	3.668	15	121	2.216	d	2.211	3	161
3.554	dd	-	-	-	2.089	dd	2.087	1	-103
3.442	dd	3.459	1	-131	1.999	dd	1.970	6	-203
3.393	dd	3.377	4	140	1.960	dd	1.961	1	-2-52
3.265	dd	3.261	12	131	1.898	d	1.899	5	3-30
-	-	3.171	24	1-40	1.873	dd	1.882	1	-213
3.157	f	3.159	1	200	1.835	dd	1.834	2	242
-	-	3.138	10	210	1.810	d	1.811	3	331
3.065	f	3.059	3	-201	1.787	dd	1.789	1	-1-72
-	-	3.037	10	-2-11	1.755	dd	1.757	3	-3-42
-	-	3.022	10	-102	1.690	dd	1.697	1	143

Tutte le distanze interplanari sia osservate (d_{oss}) che calcolate (d_{calc}), sono espresse in  .

Le intensit  dei picchi, ottenuti dal diffrattogramma di polvere, sono state stimate visivamente; ff: molto forte, f: forte, d: debole, dd: molto debole.

I parametri di cella raffinati dal diffrattogramma di polveri, sulla base di 35 riflessi univocamente indicizzati, utilizzando il software UnitCell (Holland e Redfern, 1997) sono: $a = 6.4419(2)$, $b = 15.2613(2)$, $c = 6.3661(2)$  , $\alpha = 89.8371(3)$, $\beta = 101.6851(3)$, $\gamma = 85.6423(3)^\circ$, $V = 611.011(3)$  ³.

7.2. Dati chimici

Le analisi semi-quantitative sui campioni di römerite sono state effettuate utilizzando un SEM-EDS con le seguenti condizioni sperimentali: differenza di potenziale applicata 20 Kv, e dimensioni del fascio 5 µm. Queste analisi hanno mostrato Fe e S quali unici elementi con $Z > 9$ sopra il limite di rilevabilità strumentale. I dati ottenuti sono riportati nella tabella 7.2 .

Tabella 7.2 Analisi chimiche effettuate sulla römerite	
Ossidi	wt% ricalcolate
FeO	13.49
Fe ₂ O ₃	28.58
SO ₃	57.93
Tot.	100

La ripartizione del ferro totale, ottenuto dai dati SEM , in FeO e Fe₂O₃ è stata effettuata imponendo che il rapporto Fe²⁺ e Fe³⁺ sia 1 : 2. La formula empirica della römerite, ottenuta ricalcolando sulla base di 16 ossigeni pfu, assumendo la presenza di 14 molecole di H₂O, è Fe_{1.04}Fe_{1.98}(SO₄)₄·14H₂O in ottimo accordo con la formula chimica ideale Fe²⁺Fe₂³⁺(SO₄)₄·14H₂O. In figura 7.3 è riportata un'immagine, in elettroni retrodiffusi (BSE), di alcuni cristalli di römerite ottenuta utilizzando un SEM-EDS. Il campione studiato si presenta come un aggregato di cristalli prismatici; nella parte sinistra della foto si possono osservare alcuni cristalli aciculari di alotrichite.

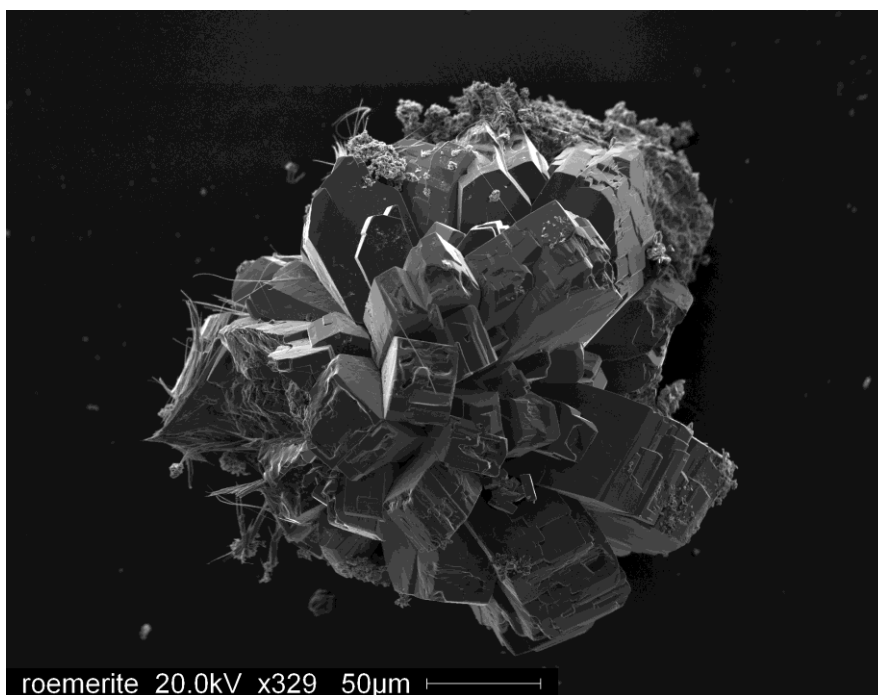


Fig. 7.3 – Immagine SEM-BSE di un aggregato di cristalli di römerite associati ad alotrichite.

7.3. Dati spettroscopici

Lo spettro Raman della römerite,   stato raccolto in un *range* che va da 100 a 4000 cm^{-1} . Al fine di evidenziarne e meglio interpretarne i picchi, lo spettro   stato diviso in tre parti. La prima porzione va da 100 a 800 cm^{-1} ed   riportato in Fig.7.4.

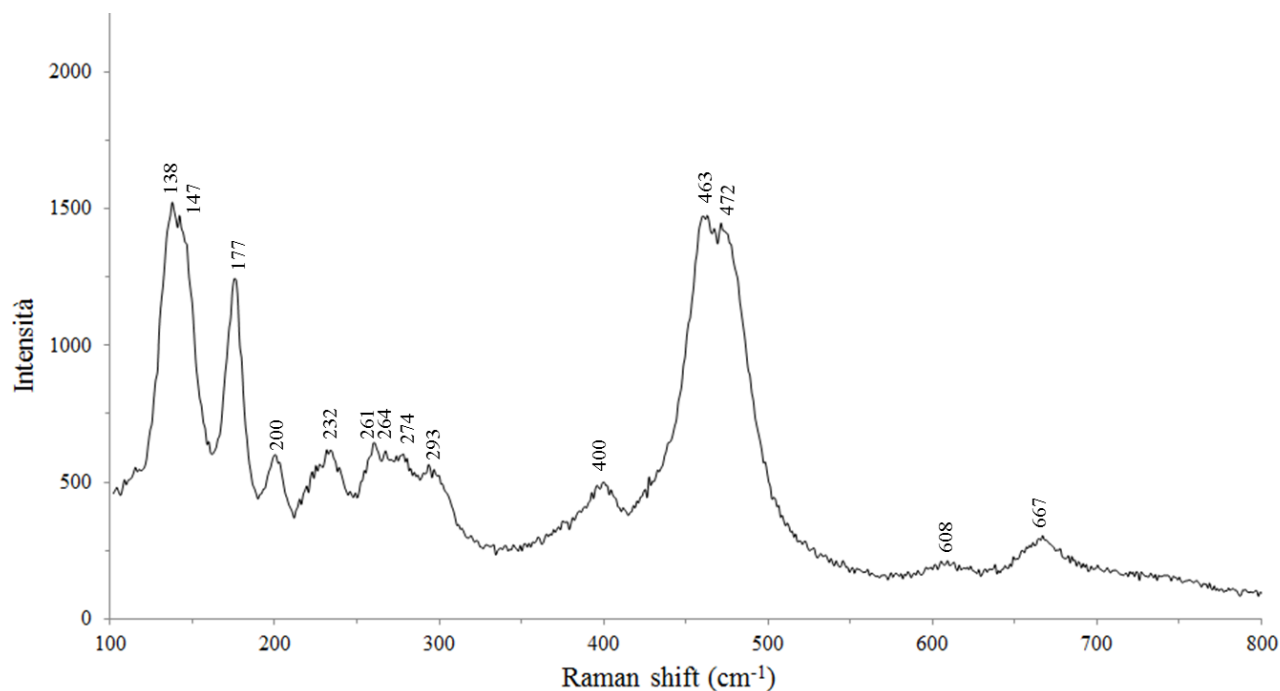


Fig. 7. 4 – Spettro Raman della römerite nella regione compresa tra 100 e 800 cm^{-1} .

Le bande Raman comprese nell'intervallo che va da 138 e 293 cm^{-1} sono state attribuite ai modi vibrazionali M–O dovute alle interazioni tra i cationi e gli ossigeni dei gruppi H_2O . L'insieme di bande comprese tra 400 e 472 cm^{-1} sono state interpretate come prodotte dai modi vibrazionali dovuti al *bending* simmetrico del gruppo SO_4 (ν_2). Quelle osservate tra 608 e 667 cm^{-1} sono dovute ai modi vibrazionali legati al *bending* asimmetrico (ν_4) del gruppo SO_4 . Nella seconda regione dello spettro, compresa tra 900 e 1800 cm^{-1} (Fig. 7.5),   presente una delle bande pi  intense (1022 cm^{-1}) attribuita allo *stretching* simmetrico del gruppo SO_4 (ν_1). Le bande comprese tra 1033 e 1194 sono invece dovute allo *stretching* asimmetrico del gruppo SO_4 (ν_3). Infine, sempre nella regione dello spettro compresa tra 900 e 1800 cm^{-1} ,   presente una banda a bassa intensit  (1654 cm^{-1}), prodotta dai modi vibrazionali dovuti al *bending* delle molecole di H_2O (ν_2) legate ai cationi.

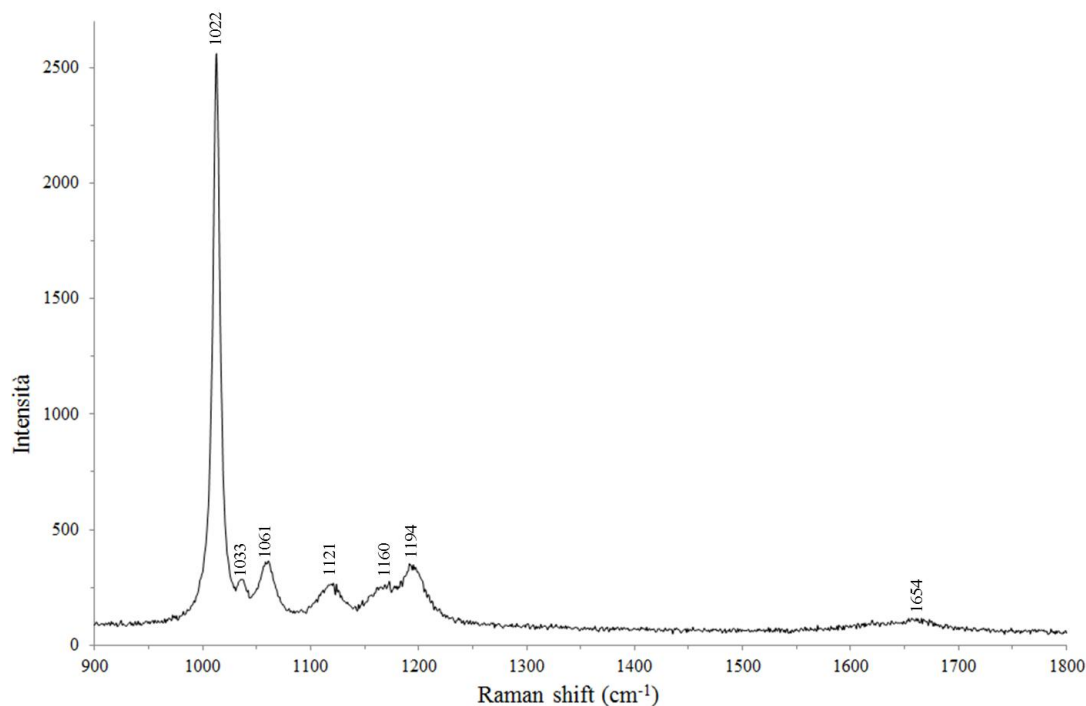


Fig. 7. 5 – Spettro Raman della römerite nella regione compresa tra 900 e 1800 cm^{-1} .

In figura 7.6 è riportata la regione spettrale compresa fra 2700 a 3400 cm^{-1} . Come si può notare le intensità delle bande Raman, in questa porzione dello spettro, presentano un'intensità molto bassa. Per questo motivo lo spettro è stato ingrandito al fine di poterne meglio individuare e descrivere le bande osservate. Le bande sono localizzate a 3152, 3225, 3336, 3478 e 3578. Queste bande sono dovute alle vibrazioni prodotte dallo *stretching* delle molecole di H_2O . La presenza di bande multiple, individuabili in quest'ultima porzione dello spettro analizzato, sono dovute alla presenza di legami idrogeno ($\text{O-H}\dots\text{O}$) non equivalenti presenti nella struttura della römerite. Tutti i dati raccolti sono riportati nella tabella 7.3 e sono coerenti con i valori ottenuti dallo studio di una fase analoga di Frost *et al.* (2010).

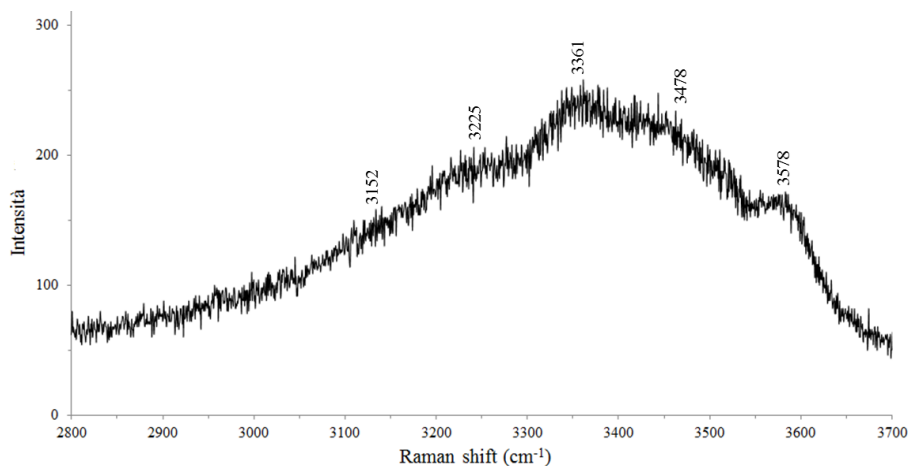


Fig. 7. 6 – Spettro Raman della römerite nella regione compresa tra 2800 e 3700 cm^{-1} .

Tabella 7.3 – Bande Raman della römerite studiata (in cm⁻¹) e relativa attribuzione

Questo studio	Attribuzione
138	M–O
147	
177	
200	
232	
261	
264	
274	
293	
400	$\nu_2(\text{SO}_4)$
463	
472	
608	$\nu_4(\text{SO}_4)$
667	
1022	$\nu_1(\text{SO}_4)$
1033	
1061	$\nu_3(\text{SO}_4)$
1121	
1160	
1194	
1654	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$
3152	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3225	
3361	
3478	
3578	

7.4. Dati strutturali

Sono stati raccolti 2505 *frames* in modalit   ω e φ , con rotazioni di 0.5   in φ e un tempo di esposizione di 5 secondi per *frame*. I dati di intensit   sono stati corretti per i fattori di Lorentz-polarizzazione ed assorbimento utilizzando il pacchetto di *software* Apex 2 (Bruker AXS, 2008). I test statistici su $|E|$ ($|E^2 - 1| = 0.940$) e le assenze sistematiche sono in accordo con la simmetria di gruppo spaziale $P\bar{1}$. I parametri di cella raffinati sono $a = 6.451(4)$, $b = 15.323(3)$, $c = 6.325(4)$   , $\alpha = 90.131(4)$, $\beta = 100.900(4)$, $\gamma = 85.966(4)^\circ$, $V = 612.41(3)$   ³. La struttura    stata raffinata partendo dalle coordinate del modello strutturale della römerite di

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

Fanfani *et al.* (1970). Il raffinamento isotropo dà un fattore di accordo $R_1 = 0.073$. Tale fattore scende a $R_1 = 0.057$ assumendo un modello anisotropo per la descrizione dei parametri termici dei cationi. Infine, il modello nel quale anche gli anioni presentano un moto anisotropo ha condotto a un fattore di accordo $R_1 = 0.031$. Dopo aver individuato la posizione degli H nella mappa delle differenze di Fourier e aver imposto dei vincoli sulle distanze procedendo con l'ultimo raffinamento è stato ottenuto un $R_1 = 0.0269$. Le coordinate degli H individuate in questo studio sono in accordo con quelle ottenute da Fanfani *et al.* (1970). Le informazioni sul cristallo utilizzato e i dettagli della raccolta dei dati di intensità del raffinamento sono riportati nella tabella 7.4. Le coordinate e i parametri termici isotropi ed anisotropi della römerite sono invece riportate nella tabella 7.5.

Tabella 7.4 – Römerite, informazioni sul cristallo, sulla raccolta e sul raffinamento strutturale

Dati del cristallo	
Dimensioni (mm ³)	0.12 x 0.09 x 0.07
Gruppo spaziale	$P\bar{1}$
a (Å)	6.4512(1)
b (Å)	15.3227(2)
c (Å)	6.3253(1)
α (°)	90.131(1)
β (°)	100.900(1)
γ (°)	85.966(1)
V (Å ³)	612.41(2)
Z	1
Raccolta dati e raffinamento	
Radiazione, lunghezza d'onda (Å)	Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$
Temperatura (K)	293
2θ (°) massimo osservato	70.82
Riflessi misurati	14275
Riflessi unici	4719
Riflessi $F_o > 4\sigma(F_o)$	4346
R_{int} dopo correzione per l'assorbimento	0.0269
$R\sigma$	0.0137
	$-10 \leq h \leq 10$
Intervallo degli indici h, k, l	$-24 \leq k \leq 22$
	$-10 \leq l \leq 9$
$R [F_o > 4 \sigma F_o]$	0.0269
R (tutti i dati)	0.0276
wR (on F_o^2)	0.0747
Goof	1.094
Numero di parametri raffinati	299
Picchi residui massimi e minimi ($e/\text{Å}^3$)	0.63 (a 0.73 Å da O2) -0.84 (a 0.39 Å da Fe1)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

Tabella 7.5 – Coordinate atomiche frazionarie e parametri termici isotropi o equivalenti isotropi (in Å²) della römerite

Sito	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq/iso} *
Fe1	0	0	0	0.02469(1)
Fe2	0.33835(1)	0.32049(1)	0.59415(1)	0.01561(1)
S1	0.59254(1)	0.16804(1)	0.36384(1)	0.01796(1)
S2	0.75974(1)	0.38681(1)	0.90753(1)	0.01610(1)
O1	0.43245(2)	0.20873(1)	0.20873(1)	0.02628(2)
O2	0.58262(2)	0.21824(2)	0.16493(2)	0.03701(2)
O3	0.80601(2)	0.17056(1)	0.49458(2)	0.02652(2)
O4	0.53903(2)	0.07819(1)	0.32330(2)	0.03908(2)
O5	0.62150(2)	0.33037(1)	0.75714(2)	0.03076(2)
O6	0.64333(2)	0.42237(1)	0.06769(2)	0.02867(2)
O7	0.82500(2)	0.45658(1)	0.78235(2)	0.03128(2)
O8	0.94460(2)	0.33052(1)	0.00824(2)	0.02543(2)
Ow1	0.24808(2)	0.04968(2)	0.86818(2)	0.04883(2)
Ow2	0.11251(2)	0.04927(2)	0.31045(2)	0.04040(2)
Ow3	0.17632(2)	0.88262(2)	0.09140(2)	0.05148(2)
Ow4	0.25763(2)	0.25556(1)	0.84335(2)	0.02507(2)
Ow5	0.03499(2)	0.30761(1)	0.44169(2)	0.02316(2)
Ow6	0.21824(2)	0.43550(1)	0.69711(2)	0.02740(2)
Ow7	0.37797(2)	0.38789(1)	0.33442(2)	0.02800(2)
H1	0.33845(1)	0.00954(3)	0.83123(3)	0.076(4)*
H2	0.33460(1)	0.08028(3)	0.96818(3)	0.179(4)*
H3	0.25593(1)	0.05310(3)	0.33784(3)	0.089(4)*
H4	0.04551(1)	0.08237(3)	0.39757(3)	0.083(4)*
H5	0.18096(1)	0.86110(3)	0.21686(3)	0.051(3)*
H6	0.24212(1)	0.84908(3)	0.00593(3)	0.072(4)*
H7	0.36573(1)	0.23962(3)	0.95747(3)	0.053(3)*
H8	0.15002(1)	0.27947(3)	0.89601(3)	0.043(3)*
H9	-0.03443(1)	0.26288(3)	0.47546(3)	0.045(3)*
H10	0.00676(1)	0.31653(3)	0.29715(3)	0.037(3)*
H11	0.08080(1)	0.43752(3)	0.72922(3)	0.051(3)*
H12	0.27575(1)	0.47111(3)	0.81087(3)	0.094(4)*
H13	0.31392(1)	0.44284(3)	0.29227(3)	0.076(4)*
H14	0.47533(1)	0.37934(3)	0.24782(3)	0.053(3)*

I valori riportati con l'asterisco, nell'ultima colonna, indicano i parametri termici isotropi; i valori senza asterisco indicano, invece, i parametri termici equivalenti isotropi.

Descrizione della struttura

Ferro bivalente e ferro trivalente sono in coordinazione ottaedrica. Il primo   coordinato da sei molecole H₂O (Fig. 7.7), mentre il secondo   coordinato da 4 molecole H₂O e da due O²⁻ appartenenti a due differenti tetraedri (SO₄)²⁻, formando in tal modo *clusters*

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

$[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$. Questi *clusters* presentano una configurazione tipo *cis* (Fig. 7.8). Nella figura 7.9 è possibile osservare la struttura della römerite vista lungo l'asse **a**.

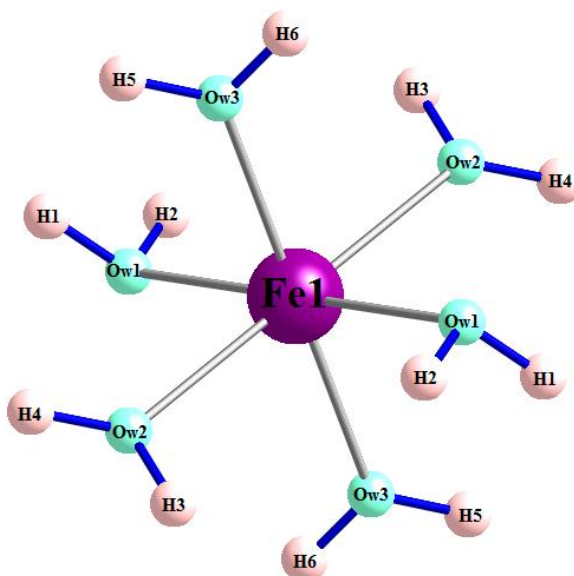


Fig. 7. 7 – Modello *a ball and stick* del poliedro Fe1. L'atomo di Fe^{2+} è viola, gli ossigeni delle molecole di H_2O sono celesti mentre tutti gli atomi d'idrogeno sono rosa.

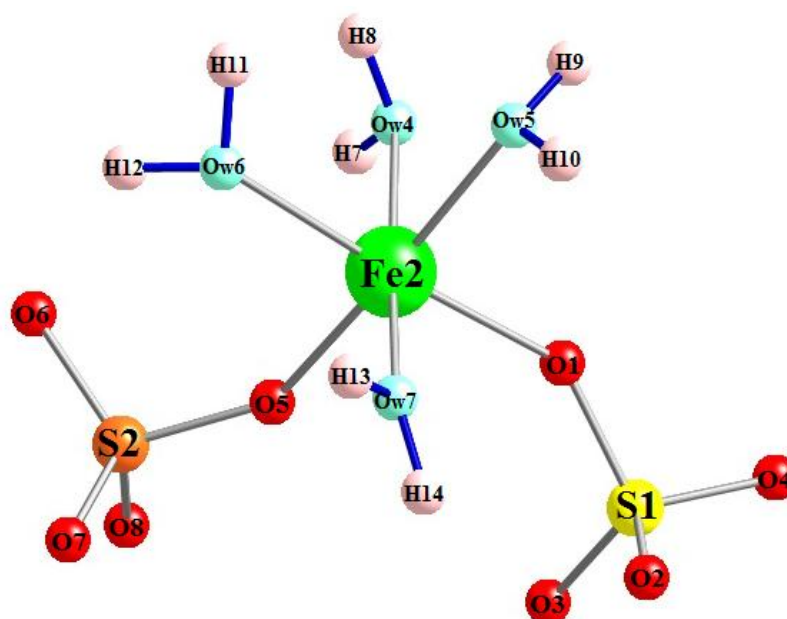


Fig. 7. 8 – Modello *a ball and stick* dei *clusters* presenti nella römerite. L'atomo di Fe^{3+} è verde, gli atomi di zolfo sono rispettivamente di colore giallo e arancione. Gli ossigeni tetraedricamente coordinati con gli atomi di zolfo sono di colore rosso. Come per il poliedro della figura precedente, gli atomi di ossigeno delle molecole di H_2O e gli atomi d'idrogeno sono rispettivamente di colore celeste e rosa.

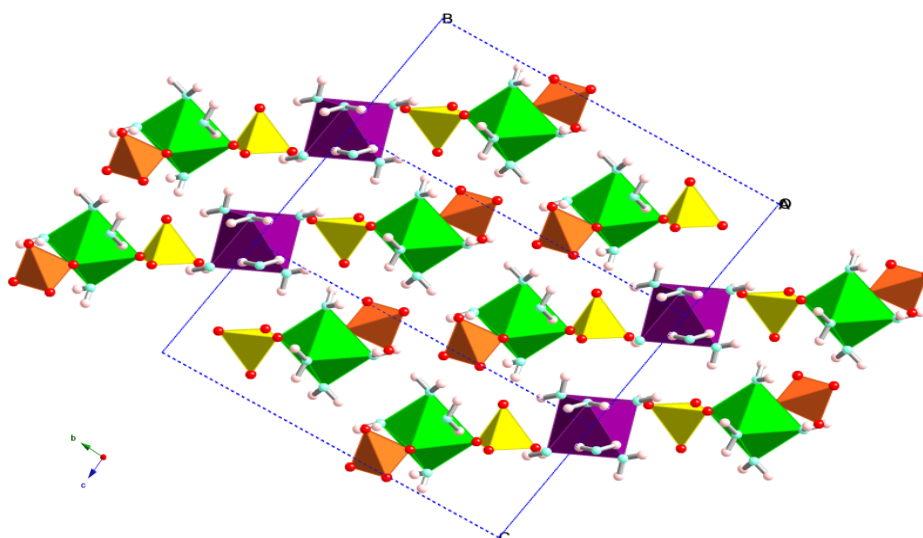


Fig. 7.9 – Cella unitaria della römerite osservata lungo l'asse **a**. I poliedri viola sono centrati dal Fe^{2+} , quelli verdi dal Fe^{3+} . Il tetraedro S1   di colore giallo mentre l'S2   arancione.

Le distanze di legame $\text{Fe}^{2+}\text{--Ow}$ nel poliedro Fe1 vanno da 2.081(2)   a 2.125(2)   con un valore medio di 2.108  . Nel poliedro Fe2, centrato dal ferro trivalente, le distanze di legame tra il catione e gli ossigeni dei tetraedri SO_4 , sono pi  corte di quelle con le molecole di acqua coordinate ed hanno dei valori rispettivamente di 1.948   per O1 e di 1.936   per l'O5. La distanza media di legame di tutti gli ossigeni del poliedro Fe2   di 1.998  . Nei tetraedri le lunghezze di legame S-O, non a ponte con gli ottaedri, concordano con i valori descritti nelle altre strutture dei solfati (Hawthorne *et al.*, 2000). Questi valori medi sono rispettivamente di 1.471   per il tetraedro S1 e di 1.469   per il tetraedro S2. I due atomi di ossigeno, condivisi con il poliedro Fe2, hanno una lunghezza leggermente pi  lunga con un valore medio di 1.496  . Nella tabella 7.6 sono riportate tutte le distanze di legame misurate con i relativi valori medi.

Tabella 7.6 - Distanze di legame nei poliedri della romerite (�)					
Sito			Sito		
Fe1	– Ow1	2.1249(2) �	S1	– O1	1.4957(2)
	– Ow2	2.1176(2) �		– O2	1.4648(2)
	– Ow3	2.0812(2) �		– O3	1.4692(2)
				– O4	1.4553(2)
	media	2.108		media	1.471
Fe2	– O1	1.9480(2)	S2	– O5	1.4939(2)
	– O5	1.9361(2)		– O6	1.4543(2)
	– Ow4	2.0337(2)		– O7	1.4631(2)
	– Ow5	2.0343(2)		– O8	1.4637(2)
	– Ow6	2.0307(2)			
	– Ow7	2.0087(2)			
	media	1.998	media		1.469

Legami idrogeno

Nella tabella 7.7 sono riportate le distanze di legame e gli angoli delle molecole di acqua coordinate ai cationi Fe1 e Fe2.

Tabella 7.7 – Distanze di legame (in Å) e angoli (in °) delle molecole di H₂O coordinate ai cationi Fe1 ed Fe2				
Atomi	Angoli (°)	Distanze (Å)		
ABC	ABC	AB	AC	BC
O4...H1– Ow1	161(1)	1.877(3)	2.726(3)	0.879(2)
O4...H2– Ow1	146(1)	2.379(3)	3.173(3)	0.912(2)
H1–Ow1–H2	101(1)			
O4...H3– Ow2	164(1)	1.912(3)	2.822(3)	0.914(2)
O3...H4– Ow2	158(1)	2.161(3)	3.010(3)	0.897(2)
H3– Ow2– H4	113(1)			
O3...H5– Ow3	172(1)	1.874(3)	2.712(3)	0.854(2)
O2...H6– Ow3	173(1)	1.950(3)	2.844(3)	0.889(2)
H5–Ow3–H6	114(1)			
O2...H7– Ow4	174(1)	1.741(3)	2.661(3)	0.923(2)
O8...H8– Ow4	177(1)	1.755(3)	2.636(3)	0.822(2)
H7– Ow4– H8	108(1)			
O3...H9– Ow5	170(1)	1.827(3)	2.707(3)	0.892(2)
O8...H10– Ow5	177(1)	1.804(3)	2.711(3)	0.907(2)
H9– Ow5– H10	109(1)			
O6...H12– Ow6	158(1)	1.869(3)	2.740(3)	0.937(2)
O7...H11– Ow6	153(1)	1.756(3)	2.689(3)	0.944(2)
H9– Ow5– H10	96(1)			
O7...H13– Ow7	175(1)	1.747(3)	2.672(3)	0.928(2)
O6...H14–Ow7	151(1)	1.868(3)	2.698(3)	0.911(2)
H13– Ow7– H14	103(1)			
media	—	1.896	2.967	0.901
media angoli H ₂ O	106			
media O...H–OW	165			

Dai valori della lunghezza di questi legami e dagli angoli che si formano tra i gruppi O...H–O (tabella 7.7) possiamo affermare che nella struttura della römerite sono presenti legami a idrogeno da forti a deboli con valori compresi tra 2.64 e 3.17 Å. Dai calcoli del bilancio di valenza (tabella 7.8) si può notare, infine, che gli ossigeni dei tetraedri SO₄, ad eccezione di quelli legati direttamente con il catione Fe³⁺, accettano ulteriori legami idrogeno. Infatti ogni coppia di atomi di idrogeno delle molecole H₂O forma legami con questi atomi di ossigeno. Dallo studio strutturale è inoltre emerso che tra gli ossigeni l'O3 è l'unico ad accettare un ulteriore legame idrogeno con l'H4; derivante dalla molecola Ow2 ad una distanza O3–Ow2 di 3.010. Questo viene anche confermato dalla somma dei bilanci di valenza discussi precedentemente (tabella 7.8).

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

Bilancio di valenza

Nella tabella 7.8 è riportato il bilancio di valenza relativo alla römerite studiata. Dai risultati ottenuti emerge che sia il Fe^{2+} che il Fe^{3+} sono leggermente sovrassaturi, con valori rispettivamente di 2.18 e di 3.16 *v.u.* rispetto al valore ideale di 2.00 e 3.00 *v.u.* Questa sovrassaturazione   legata alle distanze $\text{Fe}^{2+}\text{--O}$ ed $\text{Fe}^{3+}\text{--O}$ pi  corte rispetto a quelle ideali ottenute utilizzando i parametri di legame proposti da Brese e O'Keeffe (1991). Nei tetraedri S1 ed S2 lo zolfo ha una somma di valenza rispettivamente di 6.05 e 6.09 *v.u.* Dalla tabella 7.8 si pu  notare che tutti gli ossigeni che coordinano i tetraedri presentano una somma del bilancio di valenza vicino ai valori teorici.

Tabella 7.8 – Somma del bilancio di valenza, in *v.u.*, dei cationi e degli anioni presenti nella struttura della römerite

	Fe1	Fe2	S1	S2	Σ_{av}	Legami H (donatori)	Legami H (accettori)	Σ_{av}
O1		0.60×1↓	1.41×1↓		2.01×1→			2.01
O2			1.54×1↓		1.54×1→		+0.17(H6) +0.25(H7)	1.96
O3			1.52×1↓		1.52×1→		+0.13(H4) +0.21(H5) +0.22(H9)	2.08
O4			1.58×1↓		1.58×1→		+0.21(H1) +0.18(H3)	1.97
O5		0.62×1↓		1.42×1↓	2.04×1→			2.04
O6				1.58×1↓	1.58×1→		+0.21(H12) +0.27(H14)	2.06
O7				1.54×1↓	1.54×1→		+0.23(H11) +0.24(H13)	2.01
O8				1.54×1↓	1.54×1→		+0.26(H8) +0.22(H10)	2.02
Ow1	0.35×2↓				0.35×1→	-0.21(H1) -0.15(H2)		-0.01
Ow2	0.35×2↓				0.35×1→	-0.18(H3) -0.13(H4) -0.15(H2)		-0.11
Ow3	0.39 × 2↓				0.39×1→	-0.17(H6) -0.21(H5)		0.00
Ow4		0.48×1↓			0.48×1→	-0.26(H8) -0.25(H7)		-0.03
Ow5		0.48×1↓			0.48×1→	-0.22(H9) -0.22(H10)		-0.03
Ow6		0.48×1↓			0.48×1→	-0.23(H11) -0.21(H12)		-0.04
Ow7		0.51×1↓			0.51×1→	-0.27 (H14) -0.24 (H13)		0.00
Σ_{cv}	2.18	3.16	6.05	6.09				

8. Voltaite

La voltaite, $\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, è un solfato idrato di potassio, ferro (bi- e tri-valente) e alluminio appartenente al gruppo omonimo, serie di solfati idrati a simmetria cubica o tetragonale (Tabella 8.1).

Tabella 8.1 – Specie mineralogiche appartenenti al gruppo della voltaite.

	Ammonio-magnesiovoltaite	Magnesiovoltaite	Pertlikite	Voltaite	Zincovoltaite
Formula	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Mg}_5\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_2\text{Mg}_4\text{Fe}_2^+\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Zn}_5\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Sistema cristallino	Cubico	Cubico	Tetragonale	Cubico	Cubico
Gruppo spaziale	$Fd\bar{3}c$	$Fd\bar{3}c$	$I4_1/acd$	$Fd\bar{3}c$	$Fd\bar{3}c$
a (Å)	27.260(2)	27.161(1)	9.2080(3)	27.254(8)	27.180(1)
c (Å)			27.2158(7)		
V (Å ³)	20257(2)	20037.21	10041.2(6)	20244	20079(2)
Referenze	Szakall <i>et al.</i> (2012)	Chukanov <i>et al.</i> (2016)	Ertl <i>et al.</i> (2008)	Mereiter (1972)	Li <i>et al.</i> (1987)

Fu scoperta per la prima volta da Breislak (1792) nella solfatara di Pozzuoli (Napoli) ma solo nel 1841 fu studiata da Scacchi che le attribuì il nome di voltaite in onore del fisico italiano Alessandro Volta. È stata individuata in diversi ambienti geologici; ad esempio la voltaite è stata descritta in depositi fumarolici (Pelloux, 1927) o come prodotto di alterazione e precipitazione, da soluzioni acide sovrassature, nelle miniere di carbone (Witzke, 1990) e solfuri (Nordstrom e Alpers, 1999). La struttura della voltaite e la sua composizione chimica sono state risolte per la prima volta da Mereiter (1972). La simmetria cubica era già stata proposta dai primi ricercatori che descrissero questo minerale come “*una sostanza nera, opaca e splendente in forme cristalline appartenenti al sistema cubico*” (Scacchi, 1841). La superstruttura tetragonale della voltaite, originata da un ordinamento dei cationi bivalenti che ne determinano l’abbassamento di simmetria da cubica a tetragonale, è stata descritta per la prima volta da Ertl *et al.* (2008). Generalmente la voltaite si presenta in masse microcristalline oppure come rari cristalli euedrali cubici o ottaedrici (più raramente è possibile osservare la combinazione di entrambe le forme) associati con altri solfati quali alotrichite, pickeringite, alunogeno, römerite, hexahydrate, coquimbite, copiapite, romboclasio, krausite, goldichite, botriogeno e melanterite (<http://rruff.geo.arizona.edu>). Majzlan *et al.* (2013) hanno studiato alcuni campioni sintetizzati in laboratorio, osservando che la sostituzione dei cationi bivalenti

determina delle variazioni sia nel colore che nella morfologia assunta dai cristalli di voltaite. Gli stessi autori hanno evidenziato che i campioni con solo Fe^{2+} si presentano con un colore verde scuro (quasi nero) e traslucidi sui bordi più sottili. I cristalli in cui il ferro bivalente è completamente sostituito da Zn, Mg o Cd sono di colore giallo. Infine, la completa sostituzione del Fe^{2+} con il Mn^{2+} determina la precipitazione di cristalli di colore rosso-arancio. Dal punto di vista morfologico i cristalli di voltaite con solo Fe^{2+} originano ottaedri di colore verde scuro. La magnesio e la zinco-voltaite presentano forme cubiche semplici. La morfologia più complessa, osservata dagli stessi autori sui campioni sintetizzati, è quella che caratterizza le soluzioni tra Fe-Zn e Fe-Mg (Fig. 8.1).

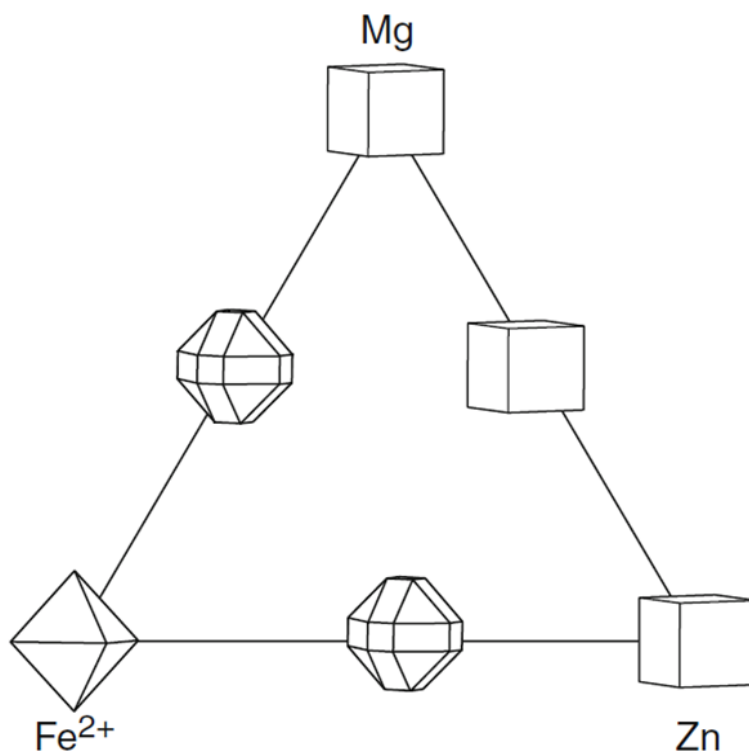


Fig. 8.1 – Diagramma triangolare schematico con le morfologie assunte dai cristalli di voltaite in funzione della variazione del catione bivalente (da Majzlan *et al.*, 2013).

A Fornovolasco la voltaite compare esclusivamente nel cumulo II come rari aggregati micrometrici di color verde marcio o come ammassi globulari grigio-verdastri ed è associata alla römerite, alotrighite (Fig. 8.4), krausite (Fig. 8.5), allume-(K), romboclasio, alunogeno, coquimbite e copiapite. In figura 8.2 è possibile osservare un cristallo cubico di voltaite mentre nella figura 8.3 si riconosce un cristallo ad abito cubico con faccette di ottaedro $\{111\}$ e rombododecaedro $\{110\}$.

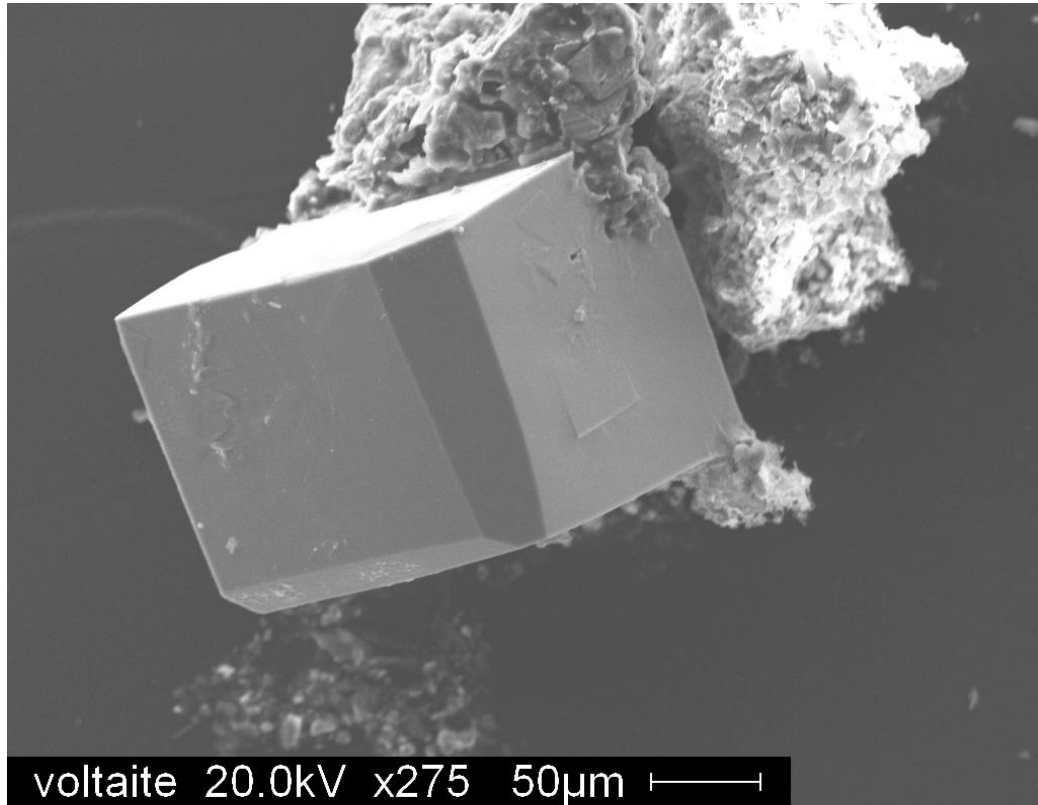


Fig. 8.2 – Immagine SEM-BSE di un cristallo cubico di voltaite.

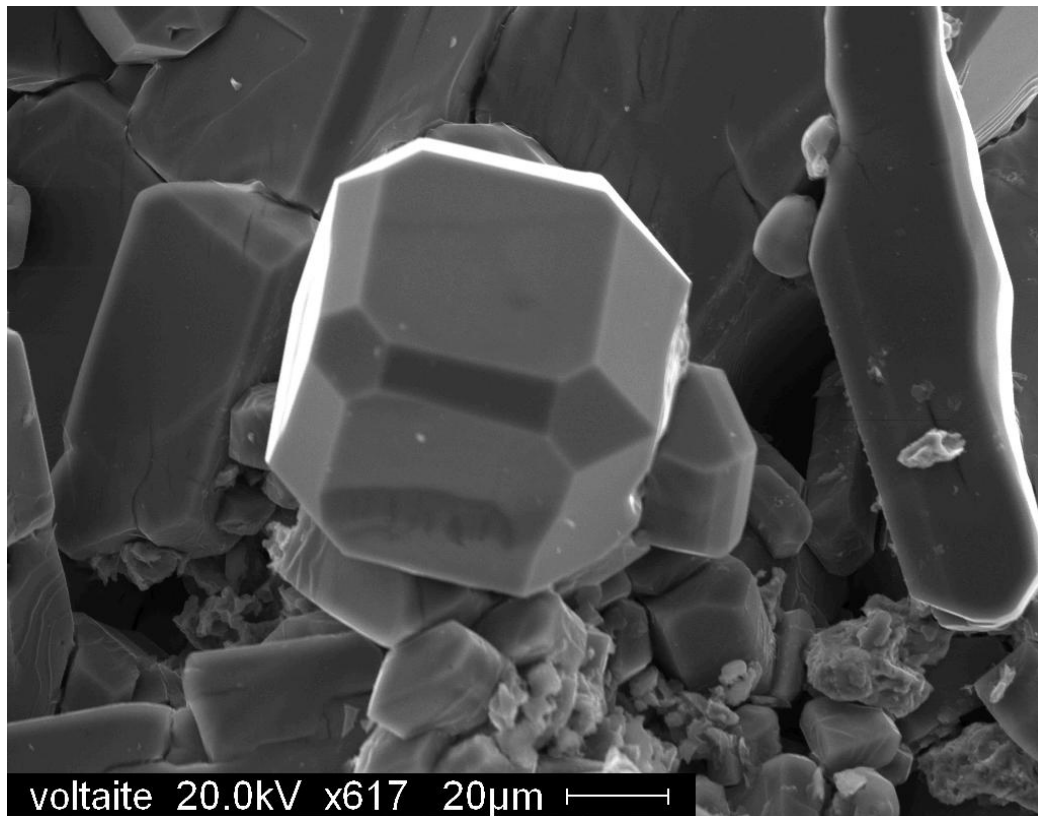


Fig. 8.3 – Immagine SEM-BSE di un cristallo cubico con faccette $\{111\}$ e $\{110\}$.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

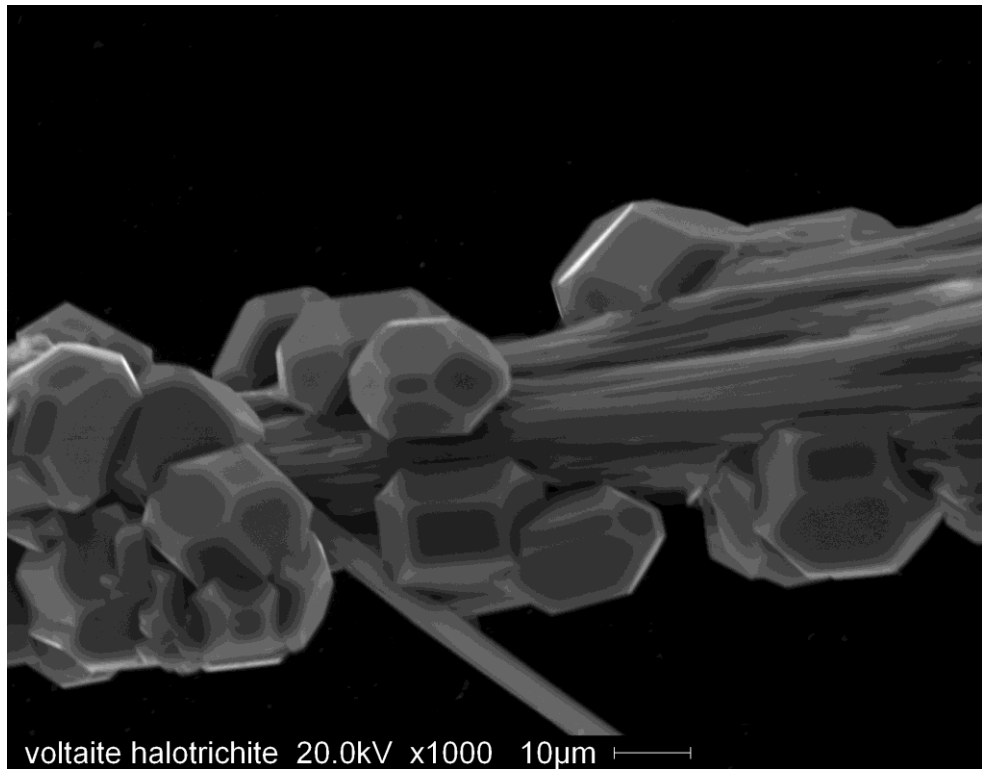


Fig. 8.4 – Immagine SEM-BSE di alcuni aggregati cubici di voltaite associati a fasci di cristalli aciculari di alotrichite.

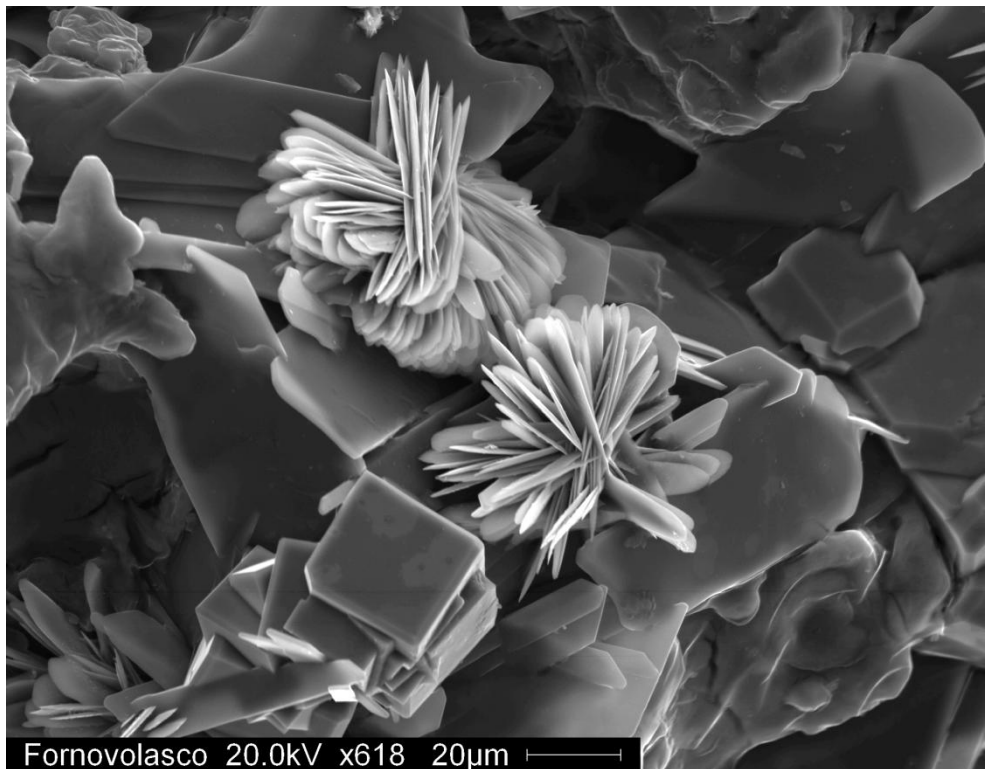


Fig. 8.5 – Immagine SEM-BSE di alcuni cristalli cubici di voltaite associati a rosette di krausite impiantati su allume-(K).

8.1. Dati diffrattometrici

La voltaite è stata preliminarmente identificata tramite diffrattogramma di polveri con camera Gandolfi da 114.6 mm e radiazione Cu $K\alpha$ con filtro di Ni. I dati raccolti sono riportati in Tabella 8.2 e sono stati confrontati con il diffrattogramma calcolato sulla base del modello strutturale descritto nelle pagine seguenti.

Tabella 8.2 – Diffrattogramma di polveri della voltaite studiata comparato con il modello strutturale ottenuto

d_{oss}	I_{oss}	d_{calc}	I_{calc}	$h\ k\ l$	d_{oss}	I_{oss}	d_{calc}	I_{calc}	$h\ k\ l$
9.58	f	9.61	36	2 2 0	2.539	dd	2.535	13	9 5 3
8.92	d	-	-	-	-	-	2.524	2	8 6 4
7.99	d	-	-	-	2.487	dd	2.482	14	10 4 2
-	-	7.84	20	2 2 2	2.409	dd	2.403	4	8 0 0
6.79	f	6.79	30	4 0 0	2.396	dd	2.382	4	9 7 1
5.54	f	5.54	73	4 2 2	-	-	2.297	2	10 6 2
-	-	4.80	1	4 4 0	2.269	d	2.265	15	8 8 4
4.278	dd	4.297	2	6 2 0	-	-	2.242	4	11 5 1
4.103	d	4.098	11	6 2 2	2.187	d	2.183	10	11 5 3
-	-	3.924	4	4 4 4	2.153	dd	2.155	4	12 4 0
3.635	f	3.633	20	6 4 2	2.126	dd	2.123	2	8 8 6
3.542	ff	3.539	77	7 3 1	2.083	f	2.079	24	11 7 1
3.405	ff	3.398	100	8 0 0	-	-	2.049	5	12 4 4
3.210	d	3.204	15	8 2 2	-	-	1.942	5	12 6 4
3.146	d	-	-	-	-	-	1.903	7	14 2 2
-	-	3.139	24	7 5 1	-	-	1.885	7	12 8 0
3.045	f	3.048	41	8 4 0	-	-	1.867	4	12 8 2
2.987	dd	2.984	5	8 4 2	1.823	d	1.816	6	12 8 4
-	-	2.898	2	6 6 4	-	-	1.804	2	13 7 3
2.851	f	2.857	35	9 3 1	1.780	d	1.773	7	15 3 1
2.778	dd	2.775	7	8 4 4	-	-	1.716	4	13 9 1
-	-	2.628	10	9 5 1	1.665	dd	1.660	3	14 6 6
2.668	dd	2.673	1	8 6 2	1.608	f	1.602	16	12 12 0
2.628	d	2.628	8	6 6 6					

Tutte le distanze interplanari sia osservate (d_{oss}) che calcolate (d_{calc}), sono espresse in Å.

Le intensità dei picchi, ottenuti dal diffrattogramma di polvere, sono state stimate visivamente; ff: molto forte, f: forte, d: debole, dd: molto debole.

I parametri di cella raffinati dal diffrattogramma di polveri, sulla base di 31 riflessi univocamente indicizzati, utilizzando il software UnitCell (Holland e Redfern, 1997) sono: $a = 27.2205(2)$ Å, $V = 20169$ Å³.

8.2. Dati chimici

Le analisi semi-quantitative (ottenute tramite SEM-EDS) sui campioni di voltaite hanno mostrato Fe, S, Tl, K, Al e Mg come elementi con $Z > 9$ sopra il limite di rivelabilità strumentale. Le analisi effettuate sui campioni studiati ci hanno consentito di ottenere i valori riportati nella tabella 8.3. La ripartizione del Fe_{tot} in FeO e Fe_2O_3 è stata effettuata imponendo un rapporto tra cationi bivalenti (Fe^{2+} , Mg^{2+}) e Fe^{3+} uguale a 5 : 3. La formula chimica della voltaite ricalcolata sulla base di 48 O pfu, assumendo la presenza di 18 molecole di H_2O , è $(\text{K}_{1.37}\text{Tl}_{0.39})_{\Sigma 1.75} (\text{Fe}^{2+}_{4.22}\text{Mg}_{0.96})_{\Sigma 5.18} \text{Fe}^{3+}_{3.12} \text{Al}_{1.00} (\text{S}_{11.79}\text{O}_{48}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ed è in buono accordo con la formula chimica ideale ovvero $\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Tabella 8.2 – Analisi chimiche effettuate sulla voltaite	
Ossidi	wt% ricalcolate
Al_2O_3	2.94
FeO	18.22
Fe_2O_3	13.24
MgO	2.23
SO_3	54.48
K_2O	3.73
Tl_2O	5.10
Tot.	100

8.3. Dati spettroscopici

Lo spettro micro-Raman è stato raccolto nell'intervallo compreso fra 100 e 4000 cm^{-1} . Al fine di evidenziarne e meglio interpretarne i picchi è stato diviso in due parti. La prima porzione va da 100 a 1500 cm^{-1} ed è riportata in Fig.8.7.

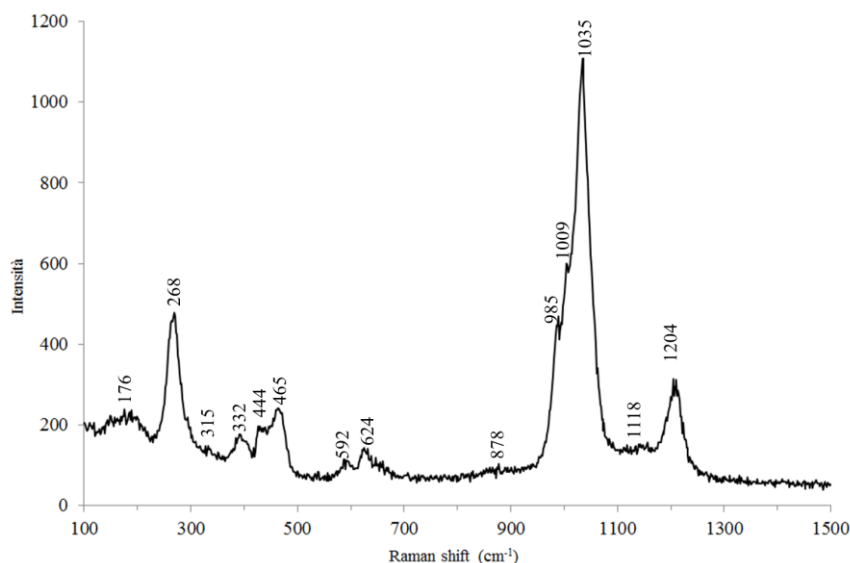


Fig. 8. 7 – Spettro Raman della voltaite nella regione compresa tra 100 e 1500 cm^{-1} .

Le bande Raman comprese nell'intervallo che va da 176 e 332 cm^{-1} sono state attribuite ai modi vibrazionali dei legami fra i cationi monovalenti, bivalenti e trivalenti e gli ossigeni ad essi coordinati. Le bande a 444 e 465 cm^{-1} sono state interpretate come bande prodotte dai modi vibrazionali dovuti al *bending* simmetrico del gruppo SO_4 (ν_2) mentre quelle osservate tra 592 e 624 cm^{-1} sono originate dai modi vibrazionali legati al *bending* asimmetrico (ν_4) del gruppo SO_4 . La banda più intensa dello spettro Raman della voltaite (1035 cm^{-1}) è attribuita allo *stretching* simmetrico del gruppo solfato (ν_1). L'insieme delle bande comprese tra 1118 e 1204 cm^{-1} sono invece dovute allo *stretching* asimmetrico del gruppo SO_4 (ν_3). In figura 8.8 è riportata la porzione dello spettro compresa fra 2500 e 4000 cm^{-1} . Come si può notare l'intensità delle bande Raman, in questa porzione dello spettro, è molto bassa. Queste bande a 3162 e 3415 cm^{-1} sono dovute alle vibrazioni prodotte dallo *stretching* delle molecole di H_2O .

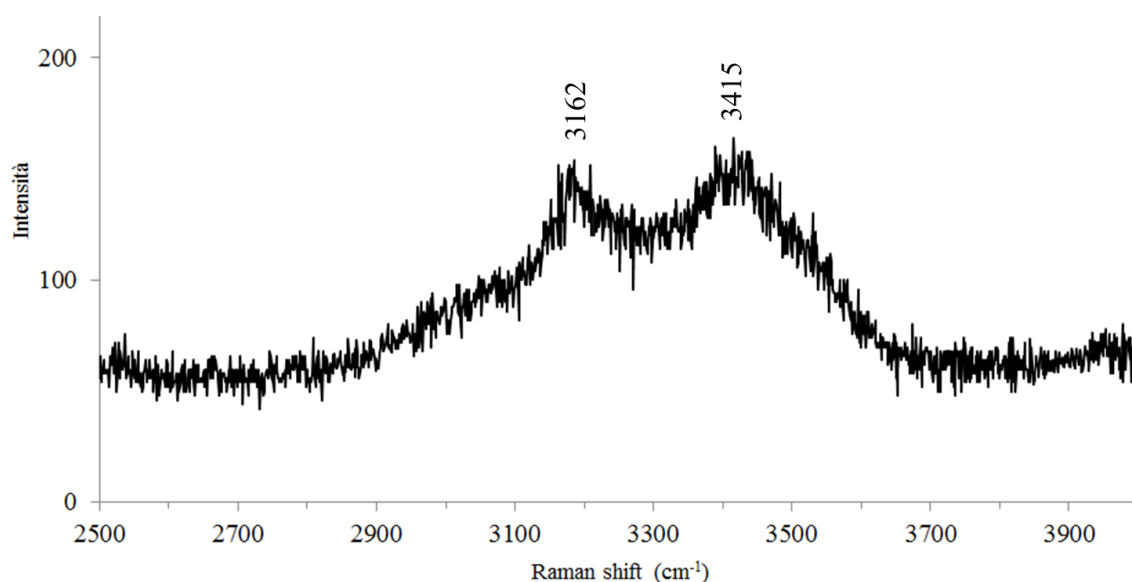


Fig. 8.8 – Spettro Raman della voltaite nella regione compresa tra 2500 e 4000 cm^{-1} .

8.4. Dati strutturali

Sono stati raccolti 757 *frames* in modalità ω e ϕ , con rotazioni di 0.5° in ϕ e un tempo di esposizione di 5 secondi per *frame*. I dati di intensità sono stati corretti per i fattori di Lorentz-polarizzazione ed assorbimento utilizzando il pacchetto di *software* Apex 2 (Bruker AXS, 2008). I test statistici su $|E|$ ($|E^2 - 1| = 0.873$) e le assenze sistematiche hanno confermato la simmetria del gruppo spaziale $Fd\bar{3}c$. I parametri di cella raffinati sono $a = 27.263(18)$ Å, $V = 20264.92(2)$ Å³. La struttura è stata raffinata partendo dalle coordinate di Mereiter (1972).

Dopo una serie di cicli di raffinamento isotropo, è stata introdotta l'anisotropia del moto termico prima per i cationi e poi anche per gli anioni, portando il raffinamento a convergere a un valore $R = 0.0453$. Le informazioni sul cristallo utilizzato e i dettagli della raccolta dei dati

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

di intensità del raffinamento sono riportati nella tabella 8.3. Le coordinate e i parametri termici isotropi ed equivalenti isotropi della voltaite sono invece riportate nella tabella 8.4.

Tabella 8.3 – Voltaite, informazioni sul cristallo, sulla raccolta e sul raffinamento strutturale

Dati del cristallo	
Dimensioni (mm ³)	0.08 x 0.08 x 0.07
Gruppo spaziale	$Fd\bar{3}c$
a (Å)	27.2635 (18)
V (Å ³)	20264.92 (2)
Z	16
Raccolta dati e raffinamento	
Radiazione, lunghezza d'onda (Å)	Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$
Temperatura (K)	293
2θ (°) massimo osservato	54.93
Riflessi misurati	21606
Riflessi unici	976
Riflessi $F_o > 4\sigma(F_o)$	817
R_{int} dopo correzione per l'assorbimento	0.0626
$R\sigma$	0.0199
Intervallo degli indici h, k, l	$-35 \leq h \leq 34$
	$-35 \leq k \leq 26$
	$-30 \leq l \leq 35$
$R [F_o > 4\sigma F_o]$	0.0455
R (tutti i dati)	0.0569
wR (on F_o^2)	0.1417
Goof	1.199
Numero di parametri raffinati	93
Picchi residui massimi e minimi ($e/\text{\AA}^3$)	1.34 (a 0.35 Å da Ow5)
	-0.36 (a 1.37 Å da S)

Tabella 8.4 – Occupanza, coordinate atomiche frazionarie e parametri termici equivalenti isotropi (in Å) della voltaite

Sito	Occupanza	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
K	$\text{K}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0341(3)
Fe1	$\text{Fe}_{1.089}\text{Mg}_{1.011}$	0	0	0	0.0145(4)
Fe2	$\text{Fe}_{2.068}\text{Mg}_{2.032}$	$\frac{1}{4}$	0.1027(3)	-0.1027(3)	0.0164(4)
Al	1.00	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	0.0145(4)
S	1.00	0.2374(4)	0.2754(4)	0.1185(4)	0.0168(4)
O1	1.00	0.2498(4)	0.2464(4)	0.0737(4)	0.0256(4)
O2	1.00	0.2246(4)	0.3261(4)	0.1040(4)	0.0324(4)
O3	1.00	0.1949(4)	0.2539(4)	0.1433(4)	0.0408(3)
O4	1.00	0.2811(4)	0.2752(4)	0.1522(4)	0.0327(4)
Ow5	1.00	0.1825(4)	0.4199(4)	0.1214(4)	0.0193(4)
Ow6	0.43	0.1461(4)	0.0899(4)	0.1466(4)	0.0235(3)
Ow7	0.43	0.1461(4)	0.0897(4)	0.1042(4)	0.0235(3)
Ow8	0.13	$\frac{1}{8}$	0.0561(4)	$\frac{1}{8}$	0.0235(4)

Descrizione della struttura

La struttura della voltaite è costituita da una impalcatura di ottaedri Fe1(verde scuro), Fe2 (verde chiaro) e tetraedri SO₄ strettamente connessi ad originare ampie cavità occupate da K e Al (Fig.8.9). Gli ottaedri Fe1 e Fe2 sono centrati da ferro rispettivamente tri- e bivalente.

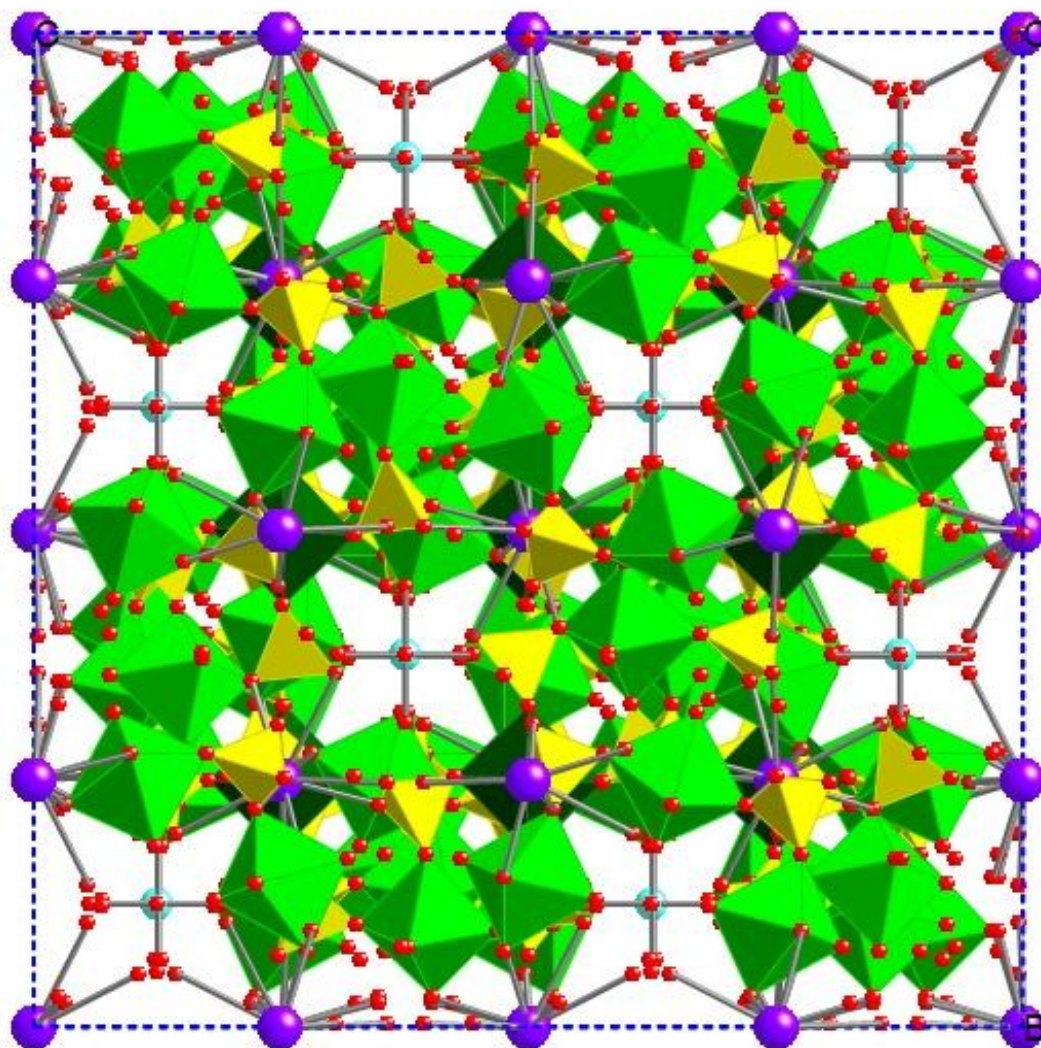


Fig. 8.9 – Cella unitaria della voltaite osservata lungo *a*. L’ottaedro centrato dal Fe²⁺ è di colore verde chiaro; quelli centrati dal Fe³⁺ sono verde scuro e i tetraedri solfato sono di colore giallo. I poliedri rappresentati a *ball and stick* sono centrati da K (viola) e Al (celeste).

L’ottaedro Fe2 è legato ai tetraedri del gruppo solfato, attraverso gli ossigeni O2 ed O4, originando delle catene tipo kröhnkite [Na₂Cu(SO₄)₂·2H₂O]. Queste catene possono essere descritte come *cluster* di ottaedri e tetraedri, in configurazione *cis*, che nelle tre dimensioni polimerizzano attraverso la condivisione di ossigeni tra tetraedri ed ottaedri.

Nella figura 8.10 è riportato un frammento delle catene tipo kröhnkite osservate nella struttura della voltaite studiata.

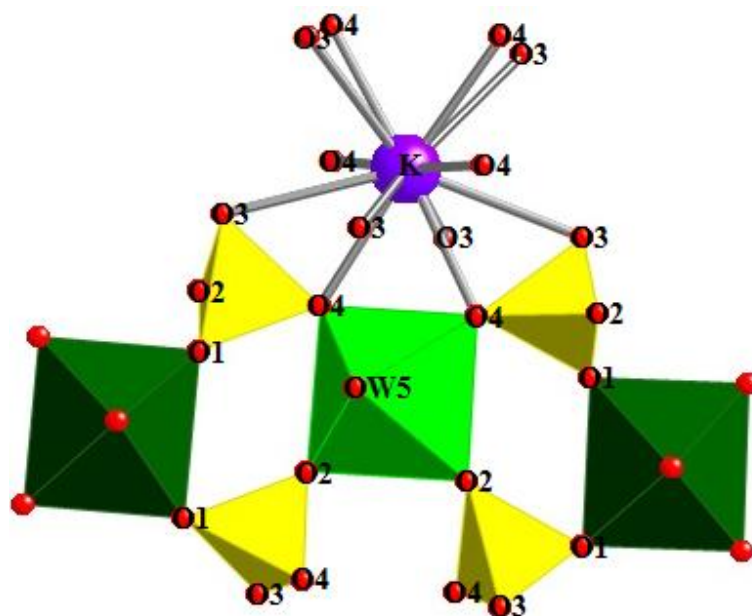


Fig. 8.10 — Frammento delle catene tipo kröhnkite individuabili nella struttura della voltaite. L'ottaedro centrato dal Fe^{2+} è di colore verde chiaro; quelli centrati dal Fe^{3+} sono verde scuro e i tetraedri solfato sono di colore giallo. Il poliedro, rappresentato a *ball and stick*, è quello del K.

Il poliedro centrato dal ferro trivalente (Fe1) è circondato e connesso, tramite l'O1, con sei tetraedri SO_4 . Originando una delle forme peculiari di questa struttura ovvero le girandole (Fig. 8.11).

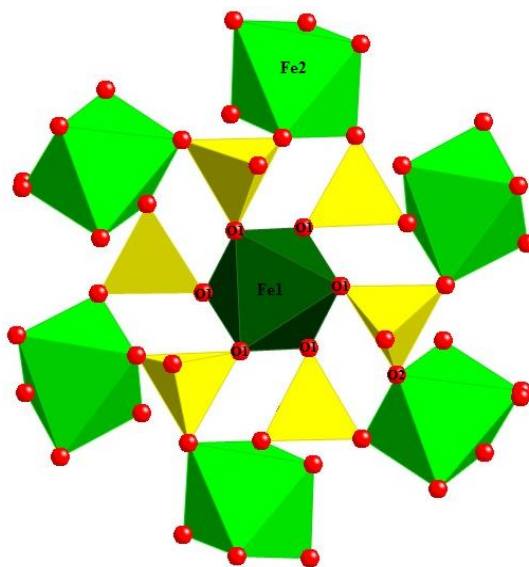


Fig. 8.11 — Girandola presente nella struttura della voltaite, originata da sei tetraedri solfato attorno all'ottaedro centrale $\text{Fe}^{3+}(\text{O1})_6$. Stessa simbologia della figura 8.9.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

Nella voltaite le catene tipo kröhnkite si intrecciano, attorno al sito Fe1, originando un'impalcatura poliedrica caratterizzata da vuoti di dimensione variabile. Le cavità di dimensioni maggiori sono occupate da cationi con grande raggio ionico ed elevato numero di coordinazione (siti occupati dal K in coordinazione 12) mentre quelle più piccole (siti Al) sono rappresentati da ottaedri legati alla struttura esclusivamente attraverso legami a ponte idrogeno (Fig 8.12).

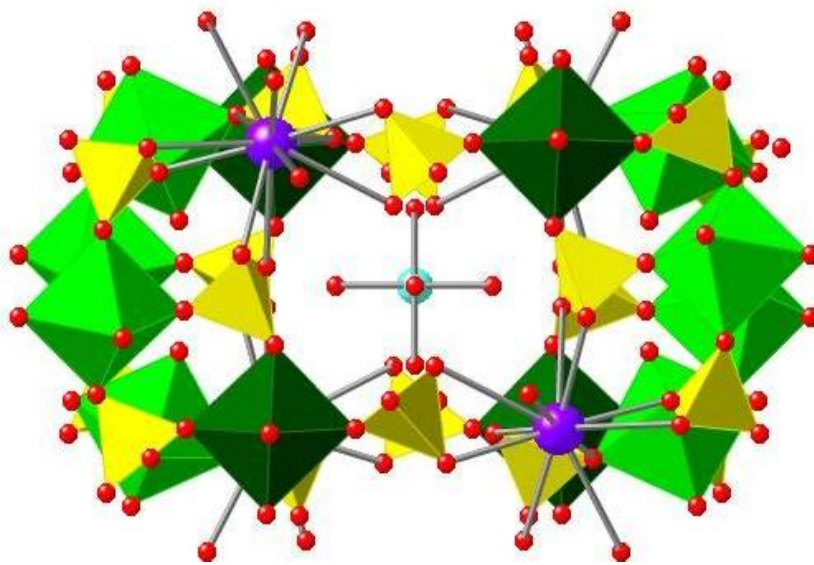


Fig. 8.12 – Particolare della struttura della voltaite in cui è possibile osservare l'ottaedro $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$. Stessa simbologia della figura 8.9. I poliedri, rappresentati a *ball and stick*, sono centrati da K (viola) e da Al (celeste).

L'ottaedro Fe1, centrato dal ferro trivalente, è coordinato con sei ossigeni appartenenti al gruppo solfato con una distanza di legame $\text{Fe}^{3+}\text{--O1}$ di 2.011(3) Å. L'ottaedro Fe2, centrato dal ferro bivalente, è coordinato da quattro ossigeni appartenenti al gruppo solfato (O2 e O4) e da due ossigeni appartenenti alla molecola di H_2O (Ow5). Le distanze di legame massima e minima osservate in questo secondo ottaedro sono di 2.100(3) per O4 e di 2.009(3) Å per Ow5. Le distanze di legame Fe–O ottenute in questo studio sono in buon accordo con i valori attesi sulla base dei raggi ionici effettivi proposti da Shannon (1976). Nei tetraedri SO_4 la distanza media di legame (1.479 Å) concorda con i valori descritti nelle altre strutture dei solfati (Hawthorne *et al.*, 2000). Le distanze S–O minima e massima sono quelle con l'O3 e l'O1 con valori rispettivamente di 1.461(3) e 1.495(3) Å. Lo ione potassio è coordinato da sei O3 e da altri sei O4 con una distanza media di legame di 3.075 Å ovvero 0.026 Å più lunga rispetto ai valori attesi considerando i raggi ionici effettivi proposti da Shannon (1976). Questo allungamento nelle distanze di legame K–O è coerente con i dati ottenuti dal raffinamento strutturale che suggeriscono un'occupazione $\text{K}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}$ nel sito del potassio.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

L'alluminio è ottaedricamente coordinato con sei molecole di H₂O. I dati ottenuti dal raffinamento strutturale hanno evidenziato che gli ossigeni delle molecole di H₂O ad esso coordinati presentano un disordine posizionale simile a quello descritto nel capitolo 5 per gli ossigeni coordinati all'atomo dello S. Tutte le distanze Al–(H₂O)₆ sono riportate nella tabella 8.5 e sono più corte rispetto ai valori ideali ottenuti utilizzando i raggi ionici effettivi di Shannon (1976). I valori ottenuti sono in accordo con la densità elettronica raffinata che suggerirebbe un'occupanza (K_{0.90}Tl_{0.10}). Nella tabella 8.5 sono riportate tutte le distanze di legame misurate con i valori medi per l'ottaedro Fe2 e per il poliedro del K e il tetraedro SO₄.

Tabella 8. 5 - Distanze di legame nei poliedri della voltaite (Å)

Sito			Sito		
Al	– Ow6	1.8398(2) × 6	S	– O1	1.4948(3)
	– Ow7	1.8697(2) × 6		– O2	1.4771(3)
	– Ow8	1.8778(2) × 6		– O3	1.4618(3)
K				– O4	1.4835(3)
				media	1.479
	– O3	3.2765(3) × 6	Fe2	– O2	2.0604(3) × 2
	– O4	2.8738(3) × 6		– O4	2.1000(3) × 2
	media	3.075		– Ow5	2.0088(3) × 2
Fe1				media	2.056
	– O1	2.0111(3) × 6			

Bilancio di valenza

La somma del bilancio di valenza, calcolato tenendo in considerazione le occupanze miste dei siti Fe1, Fe2 e K e il disordine posizionale degli ossigeni coordinati all'Al, presenta dei valori in buon accordo con i valori ideali (Tabella 8.6). Dai dati ricavati emerge che Al, ottaedricamente coordinato con sei molecole di H₂O, è fortemente sovrassaturo (3.31 v.u.) rispetto al valore ideale di 3.00 v.u. Questa sovrassaturazione è legata alle distanze Al– H₂O più corte (la distanza media è di 1.862 Å) rispetto alla distanza ideale (1.90 Å) che si otterrebbe utilizzando i raggi ionici effettivi proposti da Shannon (1976). Il sito Fe1, parzialmente occupato dal Fe³⁺ e dal Mg, è coerente con il valore ideale atteso di 3.00 v.u. Il sito Fe2 è fortemente sovrassaturo con un valore rispettivamente di 2.44 rispetto al valore ideale di 2.00 v.u. I valori dello zolfo e del potassio sono coerenti con i valori attesi ed hanno una somma del bilancio di valenza di 5.92 e 0.96 v.u. Dalla tabella 8.6 si può notare che tutti gli ossigeni coordinati allo S sono in buon accordo con i valori ideali.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

Tabella 8.6 – Somma del bilancio di valenza (in $v.u$) dei cationi e degli anioni presenti nella struttura della voltaite

	Al	Fe1	Fe2	K	Σ_{av}	S	Σ_{av}
O1		$6 \times 0.50 \downarrow$			$0.50 \times 1 \rightarrow$	$1 \times 1.42 \downarrow \times 1 \rightarrow$	1.92
O2			$0.40 \times 2 \downarrow$		$0.40 \times 1 \rightarrow$	$1 \times 1.49 \downarrow \times 1 \rightarrow$	1.89
O3				$0.04 \times 6 \downarrow$	$0.04 \times 1 \rightarrow$	$1 \times 1.55 \downarrow \times 1 \rightarrow$	1.59
O4			$0.36 \times 2 \downarrow$	$0.12 \times 6 \downarrow$	$0.48 \times 1 \rightarrow$	$1 \times 1.46 \downarrow \times 1 \rightarrow$	1.94
Ow5			$0.46 \times 2 \downarrow$		$0.46 \times 1 \rightarrow$		0.46
Ow6	$0.60 \times 6 \downarrow$				0.60		
Ow7	$0.53 \times 6 \downarrow$				0.53		
Ow8	$0.54 \times 6 \downarrow$				0.54		
Σ_{cv}	3.31*	3.00	2.44	0.96		5.92	

I valori con la freccia diretta verso il basso (\downarrow) indicano quelli da sommare per ottenere il bilancio di valenza dei cationi Σ_{cv} .

I valori con la freccia diretta in orizzontale (\rightarrow) indicano quelli da sommare per ottenere il bilancio di valenza degli anioni Σ_{av} .

Il numero indicato con l'asterisco (*) indica la somma del bilancio di valenza per l'Al ottenuto tenendo in considerazione il disordine posizionale degli ossigeni ad esso coordinati.

Σ_{av} indica la somma del bilancio di valenza sugli anioni senza il contributo dello S.

Σ_{av} somma del bilancio totale degli anioni valenza

9. Discussione

I solfati di ferro di Fornovolasco

Gli studi condotti da Biagioni *et al.* (2013) hanno messo in evidenza un alto contenuto in metalli pesanti (Sb, Tl, As e Hg), potenzialmente tossici, nelle piriti di Fornovolasco. Dall'alterazione di questi depositi a pirite si possono formare associazioni a solfati di ferro e eventualmente originare fenomeni di *acid mine drainage*. La Cava del Ferro rappresenta un laboratorio naturale molto interessante, offrendo la possibilità di studiare solfati ben cristallizzati; in aggiunta, la peculiare geochemica della pirite, caratterizzata da alti contenuti in Tl (fino a 889 µg/g; Biagioni *et al.*, 2013), consente di studiare la speciazione di quest'ultimo elemento nelle fasi secondarie.

L'ottima qualità dei cristalli, associata all'uso di un diffrattometro con elevate prestazioni, ha permesso di ottenere nuovi dati cristallografici sulle fasi studiate, consentendo di individuare anche la posizione degli atomi di idrogeno e di descriverne pertanto i complessi legami idrogeno.

Le indagini strutturali condotte sui solfati di Fornovolasco hanno messo in evidenza come due di questi, allume-(K) e voltaite, siano in grado di sequestrare Tl, a causa della sua affinità cristallografica con K. In particolare, i dati ottenuti dai raffinamenti strutturali su queste fasi hanno evidenziato un eccesso di densità elettronica nei siti K e una lieve, ma non trascurabile, espansione del sito. Queste evidenze sperimentali sono state interpretate come legate alla parziale sostituzione di K da parte di Tl. Grazie al diverso fattore di *scattering* tra questi due atomi è stato possibile raffinare in maniera accurata l'occupazione di questo sito, permettendoci di ottenere un'occupazione mista ($K_{0.90}Tl_{0.10}$) per l'allume-(K) e ($K_{0.95}Tl_{0.05}$) per la voltaite.

La diffrattometria a raggi X è dunque fondamentale per evidenziare anche piccole concentrazioni di tallio.

Il tallio è un elemento raro ma diffuso con concentrazioni medie di 0.49 µg/g nella crosta continentale e di 0.013 µg/g nella crosta oceanica (Delvalls *et al.*, 1999). È generalmente presente in depositi a carbone e a solfuri di zinco, rame e piombo. Le fonti antropiche di tallio derivano dalla combustione del carbone e dai rifiuti solidi derivanti dalla fusione di materiale ferroso e non ferroso. Il tallio è un elemento altamente tossico ed è stato definito come un inquinante prioritario secondo l'EPA (Cheam, 2001). La contaminazione da tallio nei terreni e la sua rapida assimilazione da parte delle colture rappresenta una minaccia per la salute umana proprio a causa della sua elevata tossicità (Xiao *et al.*, 2004). L'esposizione al tallio può avvenire naturalmente tramite l'aria, l'acqua e il cibo. Tuttavia i contenuti di tallio in aria e in

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

acqua sono generalmente molto bassi. L'esposizione maggiore si verifica per ingestione di cibo, in particolare frutta e verdura, contaminate da questo metallo pesante (Peter e Viraraghavan, 2004). Viene assorbito attraverso le mucose, la pelle e si accumula nelle ossa nel midollo renale e nel sistema nervoso centrale. Il tempo di dimezzamento biologico del tallio è di 3-8 giorni ed è escreto principalmente dalle urine (Zitko, 1975). L'esatto meccanismo di tossicità del tallio non è chiaro. Possibili meccanismi tossici del tallio includono l'inibizione della respirazione cellulare e l'interferenza con i processi vitali dipendenti dal potassio come la sostituzione di quest'ultimo elemento nella pompa sodio-potassio, un enzima che si trova nelle membrane cellulari. Poiché il tallio e il potassio hanno stessa valenza e raggio ionico simile, il tallio può "imitare" il comportamento del potassio ed accumularsi nelle cellule dei mammiferi (Nriagu, 2003).

Paragenesi dei solfati di ferro

Sequenze paragenetiche dei solfati di ferro, sulle base delle osservazioni effettuate sia sui depositi a solfuri in via di alterazione sia dai risultati ottenuti dagli esperimenti in laboratorio, sono state documentate e descritte da Bandy (1938), Buurman (1975), Nordstrom *et al.* (1999) e sono state riassunte da Jambor *et al.* (2000). L'evoluzione di questi solfati di ferro è stata descritta da questi autori come una precipitazione iniziale di minerali di ferro bivalente idrati (di cui la melanterite è il più comune rappresentante) che si trasformano l'uno nell'altro attraverso una serie di reazioni di ossidazione e disidratazione.

Jerz e Rimstidt (2003) hanno proposto un grafico (Fig. 4.4; § 4) in cui si evidenzia come la precipitazione di queste fasi sia regolata non solo da reazioni di ossidazione, idratazione e/o disidratazione ma anche attraverso una serie di reazioni di neutralizzazione.

La sequenza generale di evoluzione dei solfati di ferro, osservata nel cumulo II è coerente con quella riportata nei dati di letteratura. A differenza delle sequenze paragenetiche discusse da Jambor *et al.* (2000) non si assiste nei cumuli studiati alla perdita di acqua strutturale per disidratazione (ad esempio non si osservano sequenze melanterite → siderotilo → rozenite → szmolnockite). Si può dunque ipotizzare che le condizioni di umidità relativa e temperatura, nei cumuli studiati, non subiscano significative variazioni. Tenendo in considerazione la grande varietà di minerali possibili (ad esempio Jerz e Rimstidt, 2003) e le diverse sequenze paragenetiche che si verificano conseguentemente al variare delle condizioni ambientali (ad esempio Jambor *et al.*, 2000), analizzando le associazioni a solfati studiate, una sequenza paragenetica completa potrebbe essere descritta nel cumulo II. I primi solfati a cristallizzare contengono ferro ferroso (melanterite), seguono solfati a valenza mista (copiapite, römerite e voltaite) e infine solfati di ferro ferrico (krausite, romboclasio, volaschioite e fibroferrite) fino

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

ad arrivare alla precipitazione di ossidi e idrossidi di ferro. In questa sequenza si assiste a un aumento nel rapporto $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}_{\text{tot}})$ procedendo dal nucleo del cumulo verso l'esterno (Tabella 9.1).

Tabella 9.1 – Rapporto $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ delle fasi identificate nel cumulo II

Minerale	Formula chimica	$\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$
melanterite	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0
alotrichite	$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	0
voltaite	$\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	0.375
römerite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	0.66
copiapite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	0.8
coquimbite	$\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1
krausite	$\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1
magnesiocopiapite	$\text{MgFe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	1
romboclasio	$(\text{H}_2\text{O}_5)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
volaschiote	$\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
fibroferrite	$\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1

Altra osservazione molto interessante, sempre su questo secondo cumulo, è la presenza di fasi che contengono piccole concentrazioni in ferro ovvero l'allume-(K) e l'alunogeno. Questo potrebbe essere interpretato come una conseguenza nella variazione del rapporto Al/Fe che tende ad aumentare con la precipitazione dei solfati di ferro. Si può dunque ipotizzare, in accordo con quanto affermato da Hammarstrom *et al.* (2005), che questi minerali potrebbero rappresentare la fase terminale della paragenesi quando ormai quasi tutto il ferro è stato sottratto dal sistema.

Dalle osservazioni di campagna effettuate sul cumulo II si può descrivere la seguente di serie di cristallizzazione:

- melanterite,
- alotrichite,
- copiapite/voltaite/römerite,
- krausite/romboclasio/coquimbite/volaschioite/fibroferrite,
- allume-(K)/alunogeno.

Dalle osservazioni preliminari effettuate in campagna sul terzo cumulo emerge che tra le masse solfatiche, oltre ai clasti di pirite non ancora alterati, sono presenti (rispetto al cumulo I e II) una quantità maggiore di clasti dolomitici. Queste osservazioni vengono anche confermate dalle analisi mineralogiche effettuate sulle associazioni a solfati presenti in questo cumulo da cui emerge la prevalenza di fasi contenenti Mg. Le masse bianche qui ampiamente diffuse e precedentemente identificate come gesso, sono state interpretate come frammenti di

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

dolomia completamente alterati dall'azione dell'acido solforico. I processi che hanno prodotto queste masse biancastre potrebbero essere riassunte dalla seguente reazione:



Inoltre l'assenza di una sequenza simile a quella osservata nel cumulo II potrebbe essere giustificata dal fatto che i carbonati presenti in questo terzo cumulo, attraverso reazioni di neutralizzazione ovvero attraverso la precipitazione del gesso, hanno determinato un aumento del *pH* delle soluzioni. Infatti, alcune fasi che sono presenti nella paragenesi finale dei solfati (ad esempio romboclasio e coquimbite) identificate nel cumulo II, come evidenziato dagli studi di Posnjak *et al.* (1937), richiedono un *pH* molto acido.

Impatto ambientale dei solfati di ferro

Diversi studi sono stati compiuti in letteratura sull'impatto ambientale prodotto dalla dissoluzione dei solfati di ferro (Hammarstrom *et al.*, 2005). Molti autori hanno rilevato significative variazioni stagionali sulla composizione chimica delle acque specialmente in corrispondenza dell'inizio delle precipitazioni e delle stagioni secche. La precipitazione di queste fasi secondarie comporta, infatti, una sottrazione di metalli al sistema e quindi un'attenuazione della loro disponibilità nell'ambiente durante i periodi secchi. D'altra parte questi, essendo altamente solubili, diventano loro stessi fonte di acidità e metalli nei periodi piovosi (Jambor *et al.*, 2000). I solfati rappresentano dunque minerali di grande rilevanza ambientale non solo per la possibilità di sequestrare ioni di metalli pesanti e altamente tossici, ma anche per il loro potenziale impatto sulla qualità dei corpi idrici (Hammarstrom *et al.*, 2005). Dagenhart *et al.*, (1980) hanno evidenziato una chiara correlazione tra la dissoluzione dei solfati di ferro e la variazione del *pH* e della conducibilità dei corsi d'acqua. Concentrazione e tipo di elementi rilasciati, così come il *pH* generato, sono strettamente legati alla mineralogia dei solfati. A titolo di esempio dagli studi di Jerz e Rimstidt (2003) emerge che la fibroferite è la fase col più alto potenziale acido seguita da copiapite e alotrichite. Inoltre fibroferite e alotrichite hanno evidenziato il maggior contenuto in elementi pesanti e/o tossici (Jerz e Rimstidt, 2003). La copiapite presenta invece un elevato potenziale acido ma non contiene elementi potenzialmente tossici Jerz e Rimstidt (2003). Infine, la melanterite, dagli esperimenti di dissoluzione compiuti da questi autori, risulta la fase più innocua producendo una quantità minima di acido solforico e rilasciando la quantità minima di elementi in traccia.

Studi recenti (in accordo con Jerz e Rimstidt, 2003) sul *pH* prodotto dalla dissoluzione di alcuni solfati di ferro in acqua deionizzata sono stati effettuati da Joeckel *et al.*, (2007). Da questi studi emerge che, ad esclusione dell'epsomite che produce un *pH* vicino alla neutralità

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

e la jarosite che produce un pH di 4.5, tutte le fasi producono soluzioni iperacide con valori compresi tra 1.96 e 2.57.

10. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi si inserisce nello studio mineralogico dei depositi a barite e pirite ed ossidi di ferro contenenti tallio che hanno portato alla scoperta e alla descrizione di nuove fasi (boscardinite, - Orlandi *et al.*, 2012; protochabournéite, - Orlandi *et al.*, 2011; l'arsiccioite, - Biagioni *et al.*, 2014).

Questi rari depositi a pirite caratterizzati da elevati contenuti in tallio rappresentano un laboratorio unico per lo studio non solo di solfuri e solfosali ma anche per lo studio delle associazioni a solfati, che possono cristallizzare in condizioni di relativa stabilità entro le gallerie delle miniere ormai abbandonate.

Gli studi effettuati sui cumuli a solfati presenti nelle antiche gallerie del complesso minerario della Cava del Ferro hanno evidenziato come, a partire dall'alterazione degli stessi depositi a barite, pirite ed ossidi di ferro (attraverso una serie di reazioni di ossidazione, idratazione e neutralizzazione), le condizioni locali abbiano determinato nei tre cumuli studiati la cristallizzazione di associazioni a solfati variabili. Inoltre, dallo studio del cumulo III è emerso come siano sufficienti piccole variazioni nella composizione dei minerali primari in via di alterazione (rappresentata in questo ammasso da una maggiore quantità di dolomia), per determinare la precipitazione di fasi differenti e caratteristiche di *pH* meno acidi.

Si ipotizza che le soluzioni da cui precipitano questi solfati siano piuttosto acide con valori generalmente inferiori a tre, fatta eccezione per l'epsomite, che come emerge dagli studi bibliografici, è stabile in condizioni di *pH* vicino alla neutralità.

Il maggior numero di specie e le distribuzioni a solfati più significative sono state individuate sul cumulo II. L'osservazione degli ammassi a solfati e lo studio cristallografico delle fasi identificate hanno permesso di riconoscere e descrivere, in questo secondo cumulo, una sequenza paragenetica completa controllata essenzialmente dall'O₂ (procedendo dal centro del cumulo verso l'esterno).

Studi quantitativi successivi di *pH*, *Eh* e concentrazione delle specie in soluzione saranno necessari per definire un corretto ambiente geochimico e migliorare le ipotesi elaborate relative alla sequenza paragenetica proposta in questo studio.

L'ottima qualità dei cristalli ha permesso di ottenere nuovi dati cristallografici sulle specie mineralogiche studiate e di descriverne i complessi legami a idrogeno.

I risultati dei raffinamenti strutturali, riportati e discussi in questo lavoro di tesi hanno condotto a fattori d'accordo molto buoni con valori di $R_I = 0.0584$ per l'allume-(K), 0.0258 per la melanterite, 0.0248 per la römerite e infine 0.0455 per la voltaite.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

Dalle analisi chimiche e dai raffinamenti strutturali è inoltre emerso che l'allume-(K) e la voltaite sono gli unici solfati, nel sito oggetto di studio, contenenti tallio come elemento vicariante del potassio.

Per natura i solfati di ferro sono delle fasi note in letteratura per la loro capacità di immagazzinare metalli pesanti e tossici e indirettamente acidità che verranno rilasciate al momento della loro dissoluzione. Questo impatto ambientale, legato alla dissoluzione dei solfati di ferro, nei siti studiati assume una rilevanza fondamentale a causa della presenza entro queste fasi di quantità significative di un elemento altamente tossico come il tallio. Da qui emerge l'importanza dello studio di queste fasi non solo per un fine squisitamente cristallografico ma soprattutto per l'impatto ambientale legato alla loro dissoluzione.

11. Bibliografia

- ABDEEN A., SCHAFER. W. (1981). – X-Ray and neutron diffraction study of alums. *Zeitschrift fur Kristallographie* **157**, 146 -166.
- ALPERS C. N., BLOWES D. W., NORDSTROM D.K., JAMBOR J. K. (1994). – Secondary minerals and acid mine – water chemistry. *Mineral Association Canada Short Course* **22**, 249-270.
- ANDERSON J. L., PETERSON R. C. (2007). – The atomic structure and Hydrogen Bonding of deuterated melanterite $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{D}_2\text{O}$. *The Canadian Mineralogist*, **45**, 457-469.
- BALDACCI F., ELTER P., GIANNINI E., GIGLIA G., LAZZAROTTO A., NARDI R., TONGIORGI M. (1967). – Nuove osservazioni sul problema della Falda Toscana e sulle interpretazioni dei flysch arenacei tipo «Macigno» dell'Appennino Settentrionale. *Memorie, Società Geologica Italiana*, **6**, 213-244.
- BALLIRANO P. (2015). – Thermal behavior of the alum-(K) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ from in situ laboratory High-temperature powder X- ray diffraction data: thermal expansion and modeling of the sulfate orientational disorder. *Mineralogical Magazine*, **79**, 157-170.
- BANDY, M.C. (1938). – Mineralogy of three sulphate deposits of northern Chile. *American Mineralogist*, **23**, 669-760
- BAYLISS P. (1977). – Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite. *American Mineralogist*, **62**, 1168-1172.
- BENVENUTI M., LATTANZI P., TANELLI G., CORTECCI G. (1986) – The Ba-Fe-pyrite deposit of Buca della Vena, Apuan Alps, Italy. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, **4**, 347-358.
- BENVENUTI M., COSTAGLIOLA P., TANELLI G., CORTECCI G., LATTANZI P. (1990). – Geology, mineralogy and geochemistry of the barite-pyrite (Pb-Ag) deposit of Pollone, Apuan Alps. *Bollettino Società Geologica Italiana*, **109**, 735-741.
- BEUDANT, F.S. (1832). – *Traité élémentaire de Minéralogie, second edition*, **2**, 482.
- BIGHAM J.M., SCHWERTMANN U., CARLSON L. (1992). – Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe (II) in mine drainage. In *Biomineralization Processes of Iron and Manganese – Modern and Ancient Environments. Catena supplement* **21**, 219-232.
- BIAGIONI C., ORLANDI P., BONINI M. (2008). – Fornovolasco. Storia e minerali delle miniere di ferro presso Vergemoli (Alpi Apuane). *Rivista Mineralogica Italiana*, **4/2008**, 230-252.
- BIAGIONI C. (2009). – Minerali della provincia di Lucca. *Associazione Micro-mineralogica italiana. Editore AMI, Cremona*, 1-352.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

- BIAGIONI C., ORLANDI P., PERCHIAZZI N., MERLINI M. (2010). – Ximengite, a new occurrence from Apuan Alps (Tuscany, Italy). *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali*, serie A, **115**, 17-20.
- BIAGIONI C., BONACCORSI E., ORLANDI P. (2011). – Volaschioite $\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from Fornovolasco, Apuan Alps, Tuscany, Italy. *The Canadian Mineralogist*, **49**, 605-614.
- BIAGIONI C., D'ORAZIO M., VEZZONI S., DINI A., ORLANDI P. (2013). – Mobilization of Tl- Hg-As-Sb- (Ag,Cu) - Pb sulfosalt melt during low-grade metamorphism in the Alpi Apuane (Tuscany, Italy). *Geology*, **41**, 747-750.
- BIAGIONI, C., BONACCORSI, E., MOËLO, Y., ORLANDI, P., BINDI, L., D'ORAZIO, M. AND VEZZONI, S. (2013). – Mercury-arsenic sulfosalts from the Apuan Alps (Tuscany, Italy). II. Arsiccioite, $\text{AgHg}_2\text{TlAs}_2\text{S}_6$, a new mineral from the Monte Arsiccio mine: occurrence, crystal structure and crystal chemistry of the routhierite isotypic series. *Mineralogical Magazine*, **77**, 2695-2709.
- BIGHAM J. M., SCHWERTMANN U., CARLSON L. (1992). – Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe (II) in mine drainage. *Catena Supplement* **21**, 219-232.
- BLAAS J. (1883). – Über roemerit, botryogen und natrlichen magnesia-eisenvitriol. *Monatshefte fur Chemie. Chemical Monthly* **4**, 833-49.
- BLOWES D., W., PTACEK C., J. E JURJOVEC J. (2003). – Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. Enviromental Aspects of Mine Wastes. *Canada Schort Course Series*, **31**, 95-116.
- BREISLAK (1792). *Essai mineralogisque sur la solfatara de Pozzuoli, Naples*, **155**, 67-71.
- BRESE N.E., O'KEEFFE M. (1991). – Bond Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallographica*, **B47**, 192 – 197.
- BRUKER (2008). – APEX2 (Version 2008.1-0). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- BUZGAR N., BUZATU A., SANISLAV V. I. (2009). – The Raman study on certain sulfates. *Analele stiintifice ale universitatii, Alexander Ioan Cuza IASI, seria geologia*, **1**, 6-23.
- CARMIGNANI L., DESSAU G., DUCHI G. (1972). – I giacimenti minerari delle Alpi Apuane e loro correlazioni con l'evoluzione del gruppo montuoso. *Memorie Società Geologica Italiana*, **11**, 417-431.
- CARMIGNANI L., DESSAU G., DUCHI G. (1975). – Una mineralizzazione sin-tettonica: il giacimento di Valdicastello (Alpi Apuane). Rapporti fra tettonica e minerogenesi in Toscana. *Bollettino Società Geologica Italiana*, **94**, 725-758.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

CARMIGNANI L., DESSAU G., DUCHI G. (1976). – I giacimenti a barite, pirite e ossidi di ferro delle Alpi Apuane. Studio minerogenetico e strutturale. Nuove osservazioni sui giacimenti polimetallici. *Bollettino Società Geologica Italiana*, **95**, 1009-1061.

CARMIGNANI L., DISPERATI, L., FANTOZZI P.L., GIGLIA G., MECCHERI M. (1993). –Tettonica Distensiva del Complesso Metamorfico delle Alpi Apuane – *Guida all'Escursione*. Gruppo Informale di Geologia Strutturale, Siena, 1-128.

CARMIGNANI L. (2000). – Geology of the Alpi Apuane metamorphic complex. *32nd International Geological Congress*, **5**, 37-50.

CARMIGNANI L., CONTI P., MECCHERI M., MOLLI G. (2004). – Geology of the Alpi Apuane metamorphic complex (Alpi Apuane, Central Italy). *32nd International Geological Congress*, **5**, 37-54.

CHEAM V, LECHNER J, DESROSIERS R, SEKERKA I, LAWSON G, MUDROCH A (1995). – Dissolved and total thallium in Great Lakes waters. *Journal Great Lakes Research*, **21**, 94-384.

CHUKANOV, N.V., AKSENOV, S.M., RASTSVETAeva, R.K., MÖHN, G., RUSAKOV, V.S., PEKOV, I.V., SCHOLZ, R., EREMINA, T.A., BELAKOVSKIY, D.I., AND LORENZ, J.A. (2016). – Magnesiovoltaite, IMA 2015-095. CNMNC Newsletter No 29 febbraio 2016, pagina 203. *Mineralogical Magazine* **80**, 199–205.

CIARAPICA G., ZANINETTI L. (1983). – Faune à Foraminifères ladinico-carnien dans les schistes de Fornovolasco, “U. delle Panie” (Alpes Apuanes, Italie). *Revue de Paleobiologie*, **2**, 47-59.

CIARAPICA G., LATTANZI P., TANELLI G. (1985). – Inquadramento geologico delle principali mineralizzazioni apuane ed indizi a favore di una metallogenesi triassica. *L'Industria Mineraria*, **1**, 19-37.

CIOFFI (1991). – La mineralizzazione a magnetite-pirite di Fornovolasco (Alpi Apuane). *Tesi di laurea inedita*, Università di Firenze, 1-77.

CORTECCI G., LATTANZI P., TANELLI G. (1985). – Barite-iron oxide-pyrite deposits from Apuane Alps (northern Tuscany, Italy). *Memorie Società Geologica Italiana*, **30**, 337-345.

COSTAGLIOLA P., BENVENUTI M., TANELLI G., CORTECCI G., LATTANZI P. (1990). – The barite, pyrite, iron oxides deposit of Monte Arsiccio (Apuane Alps). *Bollettino Società Geologica Italiana*, **109**, 267-277.

DELVALLS TA, SAENZ V, ARIAS AM, BLASCO J (1999). – Thallium in the marine environment: first ecotoxicological assessments in the Guadalquivir estuary and its potential adverse effect on the Donana Europeannatural reserve after the Aznalcollar mining spill. *Ciencias Marinas* **25**, 75-161.

- ERTL, DARBY DYAR M., HUGHES M., BRANDSTATTER F., GUNTER F., PREM M., PETERSON R. (2008). – Pertlikite, a new tetragonal Mg-rich member of the voltaite group from Madeni Zakh, Iran. *The Canadian Mineralogist*, **46**, n. 3; 661-669.
- FANFANI L., NUNZI A., ZANAZZI F. (1970). – The crystal structure of römerite. *American Mineralogist*, **55**, 78-79.
- FERRARIS G., IVALDI G. (1988). – Bond valence vs Bond Length in O...O Hydrogen Bonds. *Acta Crystallographica*, **B44**, 341-344.
- FLEISCHER M. (1977). – Thallium. *Analysis of Hazard in Biological Materials*, **5**, 79– 163.
- FROST R. L., PALMER S. J., JIRÌ C., JIRÌ S., JAKUB P., JEBAVÀ I., AND KEEFFE C. E. (2010). – A Raman spectroscopic study of $M^{2+}M^{3+}$ sulfate minerals, römerite $Fe^{2+}Fe^{3+}(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$ and Botryogen $Mg^{2+}Fe^{3+}(SO_4)_2(OH) \cdot 7H_2O$. *Journal of Raman Spectroscopy*, **42**, 825-830.
- GHENCHEV G., ERBE A. (2016). – Raman Spectroscopy of Mackinawite FeS in anodic iron sulfide corrosion products. *Journal of the Electrochemical Society*, **163**, 333-338.
- GIGLIA G., TREVISAN L. (1967). – Genesi e significato paleogeografico delle breccie al contatto fra grezzoni e marmi nelle Alpi Apuane. *Atti Società Toscana di Scienze Naturali, Memorie*, **73**, 503-517.
- GIGLIA G., RADICATI DI BROZOLO F. (1970). – K/ Ar age of metamorphism in the Apuane Alps (Northern Tuscany). *Bollettino Società Geologica Italiana*, **89**, 485-497.
- GRAILICH, J. (1858). – Der Roemerit, ein neues Mineral aus dem Rammelsberge. *Berichte der Akademie der Wissenschaften*, **28**, 272-288.
- HAIDINGER, W. (1850). – *Handbuch der bestimmenden Mineralogie*. Vienna, 2nd. Edition 489.
- WOJDYR, M. (2010). – Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, **43**, 1126-1128.
- HAMMARSTROM J.M., SEAL R.R., MEIER A.L., KORNFELD J.M. (2005).– Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, **215**, 407- 431.
- HOLLAND e REDEFERN, (1997). – Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, **61**, 65-77.
- JERZ, J.K., e RIMSTIDT, J.D. (2003). – Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact. *American Mineralogist*. **88**, 1919-32.
- JOECKEL, R.M., FISCHBEIN S.A., HANSON P.R. (2007). – Sulfate mineral paragenesis in Pennsylvanian rocks and the occurrence of slavikite in Nebraska. *Great plains research: a Journal of Natural and Social Sciences*, **17**, 2007.

- KAZANTZIS G (2000). – Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health*, **22**, 80 – 275.
- KELLERSOHN T., DELAPLANE R. G., OLOVSSON I. (1991). – Disorder of a Trigonal Planar Coordinated Water Molecule in Cobalt Sulfate Heptahydrate, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{D}_2\text{O}$ (Bieberite). *Naturforsch. Z.*, **46b**, 1635-1640.
- KLIGFIELD R., HUNZIKER J., DALLMEYER R. D., SCHAMEL S. (1986). – Dating of deformational phases using K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ techniques: result from the Northern Appennines. *Journal of Structural Geology*, **8**, 781-798.
- KRUMM, S. (1997). – WINFIT. Institut für Geologie, Erlangen, Deutschland.
- LARSON A. C., CROMER D. T., (1967). – Refinement of the alum structures. X-Ray study of the α alums, K, Rb, and $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *Acta crystallographica* **22**, 793.
- LAUGIER, J., BOCHU, B. (1999). – CELLREF: Cell parameters refinement program from powder diffraction diagram. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), Grenoble, France.
- LEVERETT, P., MCKINNON, A.R., WILLIAMS, P.A. (2004). – New data for boothite, $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, from Burranga, New South Wales. *Australian Journal of Mineralogy*, **10**, 3-6.
- LI W., CHEN G., SUN S. (1987). – Zincovoltaite, a new sulfate mineral. *Acta Mineralogica Sinica* (4), **307**-12.
- LINCK Z. (1889). – Beiträge zur Kenntniss der Sulfate von Tierra Ammarilla bei Copiapo in Chile. *Zeitschrift für Kristallographie. Mineralogie und Petrographie*, Leipzig, **15**, 22.
- LIPSON H., BEEVERS C. A. (1935). – The crystal structure of the Alums. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **148**, 665- 680.
- MAJZLAN J., SCHILICHT H., WIECZOREK M., GIESTER G., POLLMANN H., BROMME B., DOYLE S. B., KOCH B. C. (2013). – A contribution to the crystal chemistry of the voltaite group: solid solution, Mössbauer and infrared spectra and anomalous anisotropy. *Mineralogy and Petrology*, **107**, 221-233.
- MEREITER K. (1972). – Die Kristallstruktur des Voltaits, $\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}[\text{SO}_4]_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische*, **18**, 185-202.
- MOLLI G., MECCHERI M. (2000). – Geometrie di deformazione nell'alta valle di Colonnata: un esempio di deformazione polifasica e composita nelle Alpi Apuane. *Bollettino Società Geologica Italiana*, **119**, 379-394.
- MOLLI G., GIORGETTI, G., MECCHERI M. (2000). – Structural and petrological constraints on the tectono-metamorphic evolution of the Massa Unit (Alpi Apuane, NW Tuscany, Italy). *Geological Journal*, **35**, 251-264.

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

- NAMBU M., TANIDA K., KITAMURA T. (1979). – Mallardite from the Jokoku mine, Hokkaido, *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologist and Economic Geologist*, **74**, 406-412.
- NARDI R. (1961). – Geologia della zona tra la Pania della Croce, Galliciano e Castelnuovo Garfagnana (Alpi Apuane). *Bollettino Società Geologica Italiana*, **80**, 257-334.
- NARDI R. (1963). – Bibliografia geologica delle Alpi Apuane. *Atti Società Toscana di Scienze Naturali, Serie A*, **70**, 261-311.
- NICKEL, E. H. (1995). – The definition of a mineral. *The Canadian Mineralogist*, **33**, 689-690.
- NRIAGU J. O (2003). – Thallium in the environment. *Environmental Science and Technology*, **29**, 1 – 153.
- NORDSTROM D. K. (1982). – Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In acid sulfate weathering. *Soil Science Society of America*, **10**, 37-56.
- NORDSTROM D. K., ALPERS C. N. (1999). – Negative pH, efflorescent mineralogy and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site (California). *Proceedings of the National Academy of Sciences, Washington, D. C.*, **96**, 3455-3462.
- NYBURG S., STEED J. W., SLOBOTKA A., PETRUSEVSKY V. M. (2000). – Structure of the alums. On the sulfate group disorder in the α -alums. *Acta crystallographica*, **B56**, 204-209.
- O'NEILL, B., NGUYEN, J.H., JEANLOZ, R. (1993). – Rapid computer analysis of X-Ray diffraction Films. *American Mineralogist*, **78**, 1332-1335.
- ORLANDI, P., BIAGIONI, C., BONACCORSI, E., MOËLO, Y., PAAR, W.H. (2012). – Lead-antimony sulfosalts from Tuscany (Italy). Boscordinite, $\text{TiPb}_4(\text{Sb}_7\text{As}_2)_{29}\text{S}_{18}$, a new species from Monte Arsiccio mine: occurrence and crystal structure. *The Canadian Mineralogist*, **50**, 235-251.
- ORLANDI P., MOELO Y., BIAGIONI C. (2008). – Jamesonite from Fornovolasco mines: First finding in Apuan Alps (Tuscany, Italy). *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, serie A*, **113**, 89-95.
- ORLANDI, P., BIAGIONI, C., BONACCORSI, E., MOËLO, Y. e PAAR, W.H. (2011). – Lead-antimony sulfosalts from Tuscany (Italy). Protochabourneite, similar to $\text{Ti}_2\text{Pb}(\text{Sb}_{9.8}\text{As}_{1.2})_{210}\text{S}_{17}$, from Monte Arsiccio mine: occurrence, crystal structure and relationship with chabourneite. *The Canadian Mineralogist*, **51**, 475-494.
- PANDELI E., BAGNOLI P., NEGRI, M. (2004). – The Fornovolasco schists of the Apuan Alps (Northern Tuscany, Italy): A new hypothesis for their stratigraphic setting. *Bollettino Società Geologica Italiana*, **123**, 53-66.
- PELLOUX A. (1927). – The minerals of Vesuvius. *American Mineralogist*, **12**, 14-20.

- PETER J., VIRARAGHAVAN T. (2004). – Thallium: a review of public health and environmental concerns. *Environment International* **31**, 493-501.
- PETERSON R. C. (2006). – The relationship between Cu content and distortion in the atomic structure of melanterite from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *The Canadian Mineralogist*, Vol. **41**, 937-949.
- PETERSON R. C. (2008) – Pertlikite, a new tetragonal Mg-rich member of the voltaite group from Madeni Zakh, Iran. *The Canadian Mineralogist* **46**, 661-669.
- PLUMLEE G. S. (1999). – The environmental geology of mineral deposits. *Reviews in Economic Geology*, **6**, Chapter 3.
- SCACCHI A. (1841). – *Antologia di scienze naturali. Napoli, 1841*, **67**, 8-34.
- SHAND P, EDMUNDS W.M., ELLIS J. (1988). – The hydrogeochemistry of thallium in natural waters. Water-rock interaction. *Proceedings of the 9th International symposium on water-rock interaction*, 8– 75.
- SHERAR B., KEECH P., SHOESMITH D. (2013). – The effect of aerobic corrosion on anaerobically- formed sulfide layers on carbon steel in dilute near-neutral pH saline solution. *Science*, **77**, 257-264.
- SHANNON R.D. (1976). – Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, **A32**, 751–767.
- SHELDRICK G.M (2008). – A short history of SHELX. *Acta Crystallographica*, **A64**, 112-122.
- SZAKALL S., SAJO I., FEHER B. (2012). – Ammoniomagnesiovoltaite, a new voltaite-related mineral species from Pecs-Vasas, Hungary. *The Canadian Mineralogist*, **50**, 65-77.
- TESSER E. (2012). – Monitoraggio e trattamento di drenaggi di miniera mediante filtrazione lenta. *Tesi di dottorato*, Università della Basilicata, 1-186.
- UNGEMACH H. (1935). – Sur certains minéraux sulfate du Chili. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, **58**, 160-165.
- ZACCAGNA D. (1932). – I giacimenti feriferi di Monte Tambura, Fondone e Fornovolasco, piombo argentifero di Bottino e Valdicastello, rame del Frigidoe di Vagli, mercurifero di Levigliani e Ripa. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia*, **25**, 390 - 403.
- ZITKO V. (1975). – Toxicity and pollution potential of thallium. *Science of the Total Environment*, **4**, 92 - 185.
- WOLFE, C. W. (1937). – Re-orientation of römerite. *American Mineralogist*, **22**, 736-741.

12. Ringraziamenti

Innanzitutto desidero ringraziare il mio relatore, Cristian Biagioni, per la grande disponibilità, pazienza e dedizione dimostrate nella stesura di questo lavoro di tesi. Vorrei ringraziarlo, inoltre, per avermi proposto una tematica così interessante e avermi dato la possibilità di visitare, toccare con mano e raccogliere personalmente i campioni nelle miniere ormai abbandonate; consentendomi, così, di conoscere e vivere una parte della cultura e della tradizione toscana che hanno notevolmente arricchito il mio bagaglio culturale e che altrimenti non avrei mai potuto conoscere.

Ringrazio calorosamente il mio correlatore, Marco Pasero che pazientemente e meticolosamente ha letto e riletto questo lavoro di tesi offrendo sempre nuovi spunti di riflessione.

Intendo poi ringraziare il carissimo Carlo Gini per l'aiuto, il sostegno e il supporto ricevuto in questi mesi e per aver sempre trovato il tempo di rispondere alle mie innumerevoli domande.

Sono grata a tutti i miei amici che mi hanno accompagnato e sostenuto in questo arduo percorso ed in particolare voglio ringraziare Laura e Roberta compagne privilegiate di avventure e sventure.

I ringraziamenti più grandi vanno alla mia famiglia per avermi incoraggiato, supportato e sopportato in questi lunghi anni di studio. Un ringraziamento speciale va alla mia straordinaria mamma per avermi spinto a dare sempre il meglio di me stessa e per avermi incoraggiato a lottare e affrontare la vita con le sue difficoltà a testa alta. A te devo tutto quello che sono.

E non per ultimi, ringrazio con tutto il cuore i miei carissimi zii Fiammetta e Paolo per il grande sostegno morale ricevuto in questo meraviglioso percorso.

Infine, un grazie gigantesto va a te Andre per aver sopportato il mio stato di ansia costante, le mie paure e avermi regalato un sorriso nei momenti più difficili.

Appendice A: Elenco dei campioni studiati

I campioni caratterizzati nel corso di questa tesi sono stati raccolti in tre cumuli di pirite, in via di profonda alterazione, ubicati nelle gallerie della miniera di Fornovolasco.

Oltre ai campioni ampiamente discussi nei capitoli precedenti ne sono stati analizzati molti altri. Tutti i minerali identificati nelle associazioni a solfati studiate sono riportati nella tabella sottostante. Per ogni esemplare sono indicate le morfologie e le metodologie analitiche che ne hanno consentito l'identificazione.

Campione	Descrizione e metodologie utilizzate per l'identificazione
allume-(K)	cristalli ottaedrici incolori fino a 0.5 mm. XRD, SEM-EDS, EMPA, raffinamento strutturale.
alotrichite	cristalli aciculari bianchi, masse fibrose associate ad altri solfati, lunghi fino a 1 cm. XRD, SEM-EDS, EMPA.
alunogeno	cristalli ottaedrici incolori millimetrici. XRD, SEM-EDS, EMPA, raffinamento strutturale.
coquimbite	masse microcristalline biancastre. XRD, SEM-EDS.
copiapite	masse microcristalline gialle. XRD, SEM-EDS, EMPA.
epsomite	cristalli aciculari incolori lunghi fino a 5 cm, cristalli prismatici incolori millimetrici. XRD, SEM-EDS, EMPA, raffinamento strutturale.
fibroferrite	masse fibrose biancastre microcristalline. XRD, SEM-EDS, EMPA.
gesso	cristalli prismatici bianchi e incolori millimetrici. XRD.
krausite	cristalli prismatici incolori millimetrici. XRD, SEM-EDS.
magnesiocopiapite	masse microcristalline bianco-giallastre. XRD, SEM-EDS.
magnesiovoltaite	aggregati microcristallini grigio-verdastri. SEM-EDS
melanterite	cristalli azzurro-verdastro o incolori, prismatici, pseudo-ottaedrici, fibrosi o come granuli rotondeggianti equidimensionali. XRD, SEM-EDS, EMPA, raffinamento strutturale.
pickeringite	cristalli aciculari bianchi, masse fibrose associate ad altri solfati, lunghi fino a 1 cm. XRD, SEM-EDS.
romboclasio	Masse microcristalline biancastre. XRD, SEM-EDS.
römerite	Masse microcristalline rosa, cristalli tabulari color caramello millimetrici. XRD, SEM-EDS, EMPA, raffinamento strutturale.
voltaite	Aggregati microcristallini grigio-verdastri, cristalli euedrali cubici o rombododecaedrici di colore verde marcio. XRD, SEM-EDS, EMPA, raffinamento strutturale.
wilcoxite	Cristalli euedrali grigi. XRD, SEM-EDS, EMPA, raffinamento strutturale.

Appendice B: Selezione dal file .lst dell'allume-(K)

```

TITL alumk_1_0m in P a -3
CELL 0.71073 12.2030 12.2030 12.2030 90.000 90.000 90.000
ZERR 1 0.0002 0.0002 0.0002 0.000 0.000 0.000
LATT 1
SYMM 1/2-X,-Y,1/2+Z
SYMM 1/2+X,1/2-Y,-Z
SYMM -X,1/2+Y,1/2-Z
SYMM +Y,+Z,+X
SYMM 1/2-Y,-Z,1/2+X
SYMM 1/2+Y,1/2-Z,-X
SYMM -Y,1/2+Z,1/2-X
SYMM +Z,+X,+Y
SYMM -Z,1/2+X,1/2-Y
SYMM 1/2-Z,-X,1/2+Y
SYMM 1/2+Z,1/2-X,-Y
SFAC Al K O S TL Fe H
UNIT 1 1 20 2 1 1 20

V = 1817.19 F(000) = 351.0 Mu = 2.56 mm-1 Cell Wt = 730.58 Rho = 0.668

L.S. 10
ACTA
BOND
FMAP 2
PLAN 20
EXYZ K TL
EADP K TL
EXYZ AL FE
EADP AL FE
EADP O3a O3b
EADP O4a O4b
WGHT 0.020800 3.143300
FVAR 0.46640 0.90419 0.90406 0.77179 0.78995
MOLE 1
K 2 0.500000 0.500000 0.500000 20.16667 0.05042 0.05042 =
0.05042 0.01064 0.01064 0.01064
TL 5 0.500000 0.500000 0.500000 -20.16667 0.05042 0.05042 =
0.05042 0.01064 0.01064 0.01064
AL 1 0.000000 0.000000 0.000000 30.16667 0.01881 0.01881 =
0.01881 -0.00016 -0.00016 -0.00016
FE 6 0.000000 0.000000 0.000000 -30.16667 0.01881 0.01881 =
0.01881 -0.00016 -0.00016 -0.00016
S 4 0.308552 0.308552 0.308552 10.33333 0.02481 0.02481 =
0.02481 0.00416 0.00416 0.00416
O1 3 -0.018041 0.017379 -0.152823 11.00000 0.03675 0.02810 =
0.02096 0.00027 -0.00489 0.00122
O2 3 0.363954 0.699128 0.546138 11.00000 0.03663 0.04236 =
0.04300 0.00702 -0.00229 -0.00611
O3A 3 0.265145 0.421317 0.311799 41.00000 0.06606 0.03580 =
0.04321 0.01185 0.02377 0.02590
O3B 3 0.205412 0.365373 0.288002 -41.00000 0.06606 0.03580 =
0.04321 0.01185 0.02377 0.02590
O4A 3 0.240545 0.240545 0.240545 40.33333 0.06887 0.06887 =
0.06887 -0.01595 -0.01595 -0.01595
O4B 3 0.374863 0.374863 0.374863 -40.33333 0.06887 0.06887 =
0.06887 -0.01595 -0.01595 -0.01595
H11 7 -0.027724 -0.034449 -0.198623 11.00000 0.05967
H21 7 0.312406 0.706297 0.505059 11.00000 0.05661
H12 7 -0.040989 0.074860 -0.181034 11.00000 0.06213
H22 7 0.336421 0.704277 0.602875 11.00000 0.06025

K - O4B O4B_$6 O2_$8 O2_$6 O2_$2 O2_$7 O2_$4 O2
TI - O4B O4B_$6
Al - O1 O1_$5 O1_$4 O1_$2 O1_$3 O1_$1
Fe - O1 O1_$5 O1_$4 O1_$2 O1_$3 O1_$1
S - O4B O4A O3B_$2 O3B_$4 O3B O3A O3A_$4 O3A_$2

```

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

O1 - Fe Al
O2 - K
O3A - O3B S O4B
O3B - O3A S O4A
O4A - S O3B_\$4 O3B_\$2 O3B
O4B - S O3A O3A_\$4 O3A_\$2 K Ti

Operators for generating equivalent atoms:

\$1 -x, -y, -z
\$2 y, z, x
\$3 -y, -z, -x
\$4 z, x, y
\$5 -z, -x, -y
\$6 -x+1, -y+1, -z+1
\$7 -y+1, -z+1, -x+1
\$8 -z+1, -x+1, -y+1

13855 Reflections read, of which 950 rejected

-17 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 17, Max. 2-theta = 64.95

11 Systematic absence violations

0 Inconsistent equivalents

1076 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0311 R(sigma) = 0.0139 Friedel opposites merged

alumk_1_0m in P a -3

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
K	0.50000	0.50000	0.50000	0.15070	0.05042	0.05042	0.05042	0.01064	0.01064	0.01064	0.05042
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00035	0.00048	0.00048	0.00048	0.00037	0.00037	0.00048
Ti	0.50000	0.50000	0.50000	0.01597	0.05042	0.05042	0.05042	0.01064	0.01064	0.01064	0.05042
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00035	0.00048	0.00048	0.00048	0.00037	0.00037	0.00048
Al	0.00000	0.00000	0.00000	0.15068	0.01881	0.01881	0.01881	-0.00016	-0.00016	-0.00016	0.01881
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00133	0.00043	0.00043	0.00043	0.00029	0.00029	0.00043
Fe	0.00000	0.00000	0.00000	0.01599	0.01881	0.01881	0.01881	-0.00016	-0.00016	-0.00016	0.01881
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00133	0.00043	0.00043	0.00043	0.00029	0.00029	0.00043
S	0.30855	0.30855	0.30855	0.33333	0.02481	0.02481	0.02481	0.00416	0.00416	0.00416	0.02481
	0.00186	0.00005	0.00005	0.00005	0.00000	0.00024	0.00024	0.00024	0.00022	0.00022	0.00024
O1	-0.01804	0.01738	-0.15282	1.00000	0.03675	0.02810	0.02096	0.00027	-0.00489	0.00122	0.02860
	0.00329	0.00016	0.00016	0.00014	0.00000	0.00102	0.00090	0.00078	0.00068	0.00069	0.00041
O2	0.36395	0.69913	0.54614	1.00000	0.03663	0.04236	0.04300	0.00702	-0.00229	-0.00611	0.04066
	0.00435	0.00019	0.00019	0.00022	0.00000	0.00109	0.00119	0.00124	0.00101	0.00100	0.00093
O3A	0.26515	0.42132	0.31180	0.77179	0.06606	0.03580	0.04321	0.01185	0.02377	0.02590	0.04836
	0.00690	0.00029	0.00025	0.00025	0.00429	0.00219	0.00149	0.00149	0.00123	0.00148	0.00089
O3B	0.20541	0.36537	0.28800	0.22821	0.06606	0.03580	0.04321	0.01185	0.02377	0.02590	0.04836
	0.02461	0.00104	0.00088	0.00085	0.00429	0.00219	0.00149	0.00149	0.00123	0.00148	0.00089
O4A	0.24054	0.24054	0.24054	0.25726	0.06887	0.06887	0.06887	-0.01595	-0.01595	-0.01595	0.06887
	0.01010	0.00028	0.00028	0.00028	0.00143	0.00177	0.00177	0.00177	0.00164	0.00164	0.00177
O4B	0.37486	0.37486	0.37486	0.07607	0.06887	0.06887	0.06887	-0.01595	-0.01595	-0.01595	0.06887
	0.03460	0.00095	0.00095	0.00095	0.00143	0.00177	0.00177	0.00177	0.00164	0.00164	0.00177

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

H11 -0.02772 -0.03445 -0.19862 1.00000 0.05967
 0.07515 0.00334 0.00363 0.00339 0.00000 0.01212

H21 0.31241 0.70630 0.50506 1.00000 0.05661
 0.07621 0.00353 0.00340 0.00346 0.00000 0.01237

H12 -0.04099 0.07486 -0.18103 1.00000 0.06213
 0.07092 0.00346 0.00369 0.00332 0.00000 0.01249

H22 0.33642 0.70428 0.60288 1.00000 0.06025
 0.07410 0.00357 0.00360 0.00390 0.00000 0.01370

Final Structure Factor Calculation for alumk_1_0m in P a -3

Total number of l.s. parameters = 62 Maximum vector length = 623 Memory required = 1845 / 31773

wR2 = 0.1155 before cycle 11 for 1076 data and 0 / 62 parameters

GooF = S = 1.309; Restrained GooF = 1.309 for 0 restraints

Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.0208 * P)^2 + 3.14 * P] where P = (Max (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3

R1 = 0.0586 for 977 Fo > 4sig(Fo) and 0.0659 for all 1076 data

wR2 = 0.1155, GooF = S = 1.309, Restrained GooF = 1.309 for all data

Principal mean square atomic displacements U

0.0717 0.0398 0.0398 K
 0.0717 0.0398 0.0398 Ti
 0.0190 0.0190 0.0185 Al
 0.0190 0.0190 0.0185 Fe
 0.0331 0.0207 0.0207 S
 0.0383 0.0280 0.0195 O1
 0.0520 0.0377 0.0323 O2
 0.0946 0.0297 0.0207 O3A
 0.0946 0.0297 0.0207 O3B
 0.0848 0.0848 0.0370 O4A
 0.0848 0.0848 0.0370 O4B

Bond lengths and angles

K - Distance Angles

O4B 2.6449 (0.0201)
 O4B_\$6 2.6449 (0.0201) 180.00 (0.41)
 O2_\$8 2.9963 (0.0025) 75.12 (0.05) 104.88 (0.05)
 O2_\$6 2.9963 (0.0025) 75.12 (0.05) 104.88 (0.05) 113.65 (0.04)
 O2_\$2 2.9963 (0.0025) 104.88 (0.05) 75.12 (0.05) 66.35 (0.04) 66.35 (0.04)
 O2_\$7 2.9963 (0.0025) 75.12 (0.05) 104.88 (0.05) 113.65 (0.04) 113.65 (0.04) 180.00
 O2_\$4 2.9963 (0.0025) 104.88 (0.05) 75.12 (0.05) 180.00 66.35 (0.04) 113.65 (0.04) 66.35 (0.04)
 O2 2.9963 (0.0025) 104.88 (0.05) 75.12 (0.05) 66.36 (0.04) 180.00 113.65 (0.04) 66.35 (0.04) 113.64 (0.04)
 K - O4B O4B_\$6 O2_\$8 O2_\$6 O2_\$2 O2_\$7 O2_\$4

Al - Distance Angles

O1 1.8898 (0.0018)
 O1_\$5 1.8898 (0.0018) 89.49 (0.09)
 O1_\$4 1.8898 (0.0018) 90.51 (0.09) 180.00 (0.12)
 O1_\$2 1.8898 (0.0018) 90.51 (0.09) 89.49 (0.09) 90.51 (0.09)
 O1_\$3 1.8898 (0.0018) 89.49 (0.09) 90.51 (0.09) 89.49 (0.09) 180.00 (0.12)
 O1_\$1 1.8898 (0.0018) 180.00 90.51 (0.09) 89.49 (0.09) 89.49 (0.09) 90.51 (0.09)
 Al - O1 O1_\$5 O1_\$4 O1_\$2 O1_\$3

S - Distance Angles

O4B 1.4016 (0.0201)
 O4A 1.4374 (0.0059) 180.00 (0.42)
 O3B_\$2 1.4587 (0.0106) 108.84 (0.52) 71.16 (0.52)
 O3B_\$4 1.4587 (0.0106) 108.84 (0.52) 71.16 (0.52) 110.09 (0.51)
 O3B 1.4587 (0.0106) 108.84 (0.52) 71.16 (0.52) 110.09 (0.51) 110.09 (0.51)
 O3A 1.4750 (0.0027) 69.71 (0.16) 110.29 (0.16) 110.75 (0.41) 136.92 (0.42) 41.52 (0.49)
 O3A_\$4 1.4750 (0.0027) 69.71 (0.16) 110.29 (0.16) 136.92 (0.42) 41.52 (0.49) 110.75 (0.41) 108.64 (0.16)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

O3A_\$2 1.4750 (0.0027) 69.71 (0.16) 110.29 (0.16) 41.52 (0.49) 110.75 (0.41) 136.92 (0.42) 108.64 (0.16) 108.64 (0.16)
 S - O4B O4A O3B_\$2 O3B_\$4 O3B O3A O3A_\$4

O1 - Distance Angles
 Al 1.8898 (0.0018)
 O1 -

O2 - Distance Angles
 K 2.9963 (0.0025)
 O2 -

O3A - Distance Angles
 O3B 1.0401 (0.0134)
 S 1.4750 (0.0027) 68.40 (0.54)
 O4B 1.6451 (0.0113) 118.35 (0.79) 53.05 (0.59)
 O3A - O3B S

O3B - Distance Angles
 O3A 1.0401 (0.0134)
 S 1.4587 (0.0106) 70.08 (0.73)
 O4A 1.6851 (0.0105) 120.73 (0.87) 53.83 (0.35)
 O3B - O3A S

O4A - Distance Angles
 S 1.4374 (0.0059)
 O3B_\$4 1.6851 (0.0105) 55.01 (0.49)
 O3B_\$2 1.6851 (0.0105) 55.01 (0.49) 90.39 (0.70)
 O3B 1.6851 (0.0105) 55.01 (0.49) 90.39 (0.69) 90.39 (0.70)
 O4A - S O3B_\$4 O3B_\$2

O4B - Distance Angles
 S 1.4016 (0.0200)
 O3A 1.6451 (0.0113) 57.25 (0.60)
 O3A_\$4 1.6451 (0.0113) 57.25 (0.60) 93.49 (0.82)
 O3A_\$2 1.6451 (0.0113) 57.25 (0.60) 93.49 (0.82) 93.49 (0.82)
 K 2.6449 (0.0200) 180.00 (1.77) 122.75 (0.60) 122.75 (0.60) 122.75 (0.60)
 O4B - S O3A O3A_\$4 O3A_\$2

Appendice C: Selezione dal file .lst della melanterite

```

TITL melanterite_0m in P 21/c
CELL 0.71073 14.0751 6.5014 11.0426 90.000 105.632 90.000
ZERR 1 0.0008 0.0004 0.0006 0.000 0.003 0.000
LATT 1
SYMM -X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC H Fe O S
UNIT 14 1 11 1
V = 973.11 F(000) = 144.0 Mu = 0.45 mm-1 Cell Wt = 278.02 Rho = 0.474
ACTA
L.S. 10
BOND
FMAP 2
PLAN 20
BOND $H
CONN 12 4 $O
DFIX 1.00 0.015 O5 H51 O5 H52 O6 H61 O6 H62 O7 H71 O7 H72 O8 H81 O8 H82
DFIX 1.00 0.015 O9 H91 O9 H92 O10 H101 O10 H102 O11 H111 O11 H112
WGHT 0.048600 0.233500
FVAR 0.57362
ANIS 3
FE1 2 0.000000 0.000000 0.000000 10.50000 0.02369
FE2 2 0.500000 0.000000 0.500000 10.50000 0.02319
S 4 0.773324 -0.028489 0.323793 11.00000 0.01987
ANIS 11
O1 3 0.795079 -0.028959 0.462806 11.00000 0.02820
O2 3 0.862386 0.037224 0.287997 11.00000 0.02888
O3 3 0.692554 0.116293 0.273486 11.00000 0.03285
O4 3 0.745367 -0.236026 0.273856 11.00000 0.03158
O5 3 -0.112586 -0.116094 0.068646 11.00000 0.04458
O6 3 0.100475 -0.041506 0.181977 11.00000 0.03640
O7 3 -0.030384 0.293577 0.067839 11.00000 0.03223
O8 3 0.520781 -0.041559 0.320140 11.00000 0.03208
O9 3 0.431598 0.283611 0.441653 11.00000 0.03397
O10 3 0.354530 -0.140667 0.440785 11.00000 0.03387
O11 3 0.363616 0.005287 0.114645 11.00000 0.03467
H51 1 -0.142897 -0.245791 0.049260 11.00000 0.07102
H52 1 -0.114571 -0.068252 0.148941 11.00000 0.05514
H61 1 0.124937 -0.176987 0.204378 11.00000 0.06160
H62 1 0.155201 0.049021 0.212159 11.00000 0.06879
H71 1 -0.089690 0.367712 0.038112 11.00000 0.04918
H72 1 0.013311 0.374285 0.132618 11.00000 0.09867
H81 1 0.471102 -0.028357 0.244249 11.00000 0.05980
H82 1 0.580412 0.014374 0.311927 11.00000 0.05514
H91 1 0.375591 0.278359 0.367606 11.00000 0.06702
H92 1 0.401449 0.341483 0.503915 11.00000 0.11159
H101 1 0.301669 -0.079061 0.463565 11.00000 0.05613
H102 1 0.338922 -0.225638 0.368325 11.00000 0.07285
H111 1 0.311553 0.081867 0.133040 11.00000 0.09590
H112 1 0.338847 -0.122469 0.075044 11.00000 0.09533
HKLF 4

Fe1 - O5 O5_$36 O7_$36 O7 O6 O6_$36 O2_$13 O2_$4 O4_$6 O4_$11 O1_$6 O1_$11
Fe2 - O9 O9_$10 O8 O8_$10 O10_$10 O10 O11_$15 O11_$4 O11_$14 O11_$6 O11 O11_$10
S - O3 O4 O2 O1 O8 O5_$50 O7_$51 O6_$6 O5_$1 O7_$4 O10_$10 O9_$4
O1 - S O3 O2 O4 O5_$50 O10_$10 O7_$51 O7_$4 O11_$4 O8 O6_$10 O9_$10
O2 - S O4 O1 O3 O5_$1 O6_$6 O7_$4 O7_$51 O7_$1 O6_$4 O6_$1 Fe1_$6
O3 - S O1 O2 O4 O10_$6 O8 O11_$6 O9_$4 O10_$10 O6_$6 O8_$6 O11_$9
O4 - S O2 O3 O1 O11_$4 O6_$4 O9_$4 O5_$50 O5_$1 O10_$4 O8 O7_$4
O5 - Fe1 O2_$8 O1_$11 O7 O6 O6_$36 O7_$36 O4_$11 O4_$8 S_$11 O11_$36 S_$8
O6 - Fe1 O2_$4 O4_$6 O7 O5 O5_$36 O7_$36 O7_$3 O3_$4 S_$4 S_$6 O2_$6
O7 - Fe1 O1_$13 O5 O6 O2_$6 O5_$36 O6_$36 O2_$13 O7_$44 O6_$5 O2_$8 O1_$6
O8 - Fe2 O11 O3 O9 O9_$10 O10_$10 O10 O9_$4 O11_$4 S O4 O8_$4
O9 - Fe2 O11_$15 O4_$6 O8 O10 O8_$10 O10_$10 O3_$6 O8_$6 O11_$6 O9_$23 S_$6
O10 - Fe2 O3_$4 O1_$10 O9 O8_$10 O11_$14 O8 O9_$10 O3_$10 O4_$6 S_$10 O11

```

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

O11 - O8 O9_\$31 O4_\$6 O3_\$4 O10_\$12 O8_\$6 O9_\$4 O5_\$36 O1_\$6 S_\$6 O10 O8_\$4

Operators for generating equivalent atoms:

\$1 $x+1, y, z$
 \$2 $x, y+1, z$
 \$3 $-x, y-1/2, -z+1/2$
 \$4 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$
 \$5 $-x, y+1/2, -z+1/2$
 \$6 $-x+1, y+1/2, -z+1/2$
 \$7 $x, y-1, z$
 \$8 $x-1, y, z$
 \$9 $-x+1, -y, -z$
 \$10 $-x+1, -y, -z+1$
 \$11 $x-1, -y-1/2, z-1/2$
 \$12 $x, -y-1/2, z-1/2$
 \$13 $x-1, -y+1/2, z-1/2$
 \$14 $x, -y-1/2, z+1/2$
 \$15 $x, -y+1/2, z+1/2$
 \$16 $x-1, y, z-1$
 \$17 $x-1, y+1, z-1$
 \$18 $x-1, y-1, z$
 \$19 $x-1, y+1, z$
 \$20 $-x+1, -y-1, -z+1$
 \$21 $-x+2, -y-1, -z+1$
 \$22 $-x+2, -y, -z+1$
 \$23 $-x+1, -y+1, -z+1$
 \$24 $-x+2, -y+1, -z+1$
 \$25 $-x+2, y-1/2, -z+1/2$
 \$26 $-x+2, y+1/2, -z+1/2$
 \$27 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$
 \$28 $-x+2, y-1/2, -z+3/2$
 \$29 $-x+1, y+1/2, -z+3/2$
 \$30 $-x+2, y+1/2, -z+3/2$
 \$31 $x, -y+1/2, z-1/2$
 \$32 $-x+1, -y-1, -z$
 \$33 $-x+2, -y, -z$
 \$34 $-x+1, -y+1, -z$
 \$35 $x-1, -y-1/2, z+1/2$
 \$36 $-x, -y, -z$
 \$37 $-x+1, y-3/2, -z+1/2$
 \$38 $-x+1, y+3/2, -z+1/2$
 \$39 $x-1, -y-3/2, z-1/2$
 \$40 $x+1, y-1, z$
 \$41 $x+1, y+1, z$
 \$42 $x+1, y, z+1$
 \$43 $-x, -y-1, -z$
 \$44 $-x, -y+1, -z$
 \$45 $-x, -y, -z+1$
 \$46 $-x, y-1/2, -z-1/2$
 \$47 $-x, y+1/2, -z-1/2$
 \$48 $x+1, -y-1/2, z-1/2$
 \$49 $x+1, -y-3/2, z+1/2$
 \$50 $x+1, -y-1/2, z+1/2$
 \$51 $x+1, -y+1/2, z+1/2$
 \$52 $x+1, y-1, z+1$
 \$53 $-x, y-3/2, -z+1/2$
 \$54 $x, -y+3/2, z-1/2$
 \$55 $x, -y+3/2, z+1/2$
 \$56 $x+1, -y+3/2, z+1/2$
 \$57 $x, y, z-1$
 \$58 $x, y, z+1$

-21 =< h =< 21, -9 =< k =< 9, -16 =< l =< 16, Max. 2-theta = 64.90

3514 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0195 R(sigma) = 0.0127 Friedel opposites merged
melanterite_0m in P 21/c

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq	
Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	0.50000	0.50000	0.02496	0.02221	0.02485	-0.00159	0.00860	-0.00219	0.02364
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00012	0.00012	0.00012	0.00007	0.00009	0.00007	0.00007
Fe2	0.50000	0.00000	0.50000	0.50000	0.50000	0.02303	0.02706	0.01985	-0.00051	0.00476	0.00092	0.02351
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00012	0.00013	0.00011	0.00007	0.00008	0.00007	0.00007
S	0.77328	-0.02837	0.32382	1.00000	1.00000	0.01861	0.02099	0.02047	0.00088	0.00528	0.00028	0.02002
	0.00050	0.00002	0.00004	0.00002	0.00000	0.00011	0.00012	0.00012	0.00008	0.00008	0.00008	0.00007
O1	0.79527	-0.02932	0.46277	1.00000	1.00000	0.03040	0.03456	0.02091	0.00205	0.00710	0.00525	0.02859
	0.00182	0.00007	0.00015	0.00008	0.00000	0.00042	0.00044	0.00036	0.00030	0.00031	0.00032	0.00018
O2	0.86257	0.03697	0.28805	1.00000	1.00000	0.02788	0.03326	0.03364	-0.00620	0.01575	-0.00841	0.03015
	0.00178	0.00007	0.00015	0.00009	0.00000	0.00041	0.00043	0.00044	0.00034	0.00035	0.00033	0.00018
O3	0.69220	0.11609	0.27307	1.00000	1.00000	0.03095	0.03575	0.03394	0.01210	0.00723	0.01128	0.03384
	0.00202	0.00007	0.00015	0.00009	0.00000	0.00041	0.00048	0.00043	0.00036	0.00034	0.00035	0.00020
O4	0.74538	-0.23623	0.27401	1.00000	1.00000	0.03376	0.02394	0.03747	-0.00499	0.00682	-0.00667	0.03226
	0.00167	0.00007	0.00014	0.00009	0.00000	0.00044	0.00041	0.00044	0.00033	0.00035	0.00031	0.00019
O5	-0.11231	-0.11621	0.06879	1.00000	1.00000	0.06207	0.05723	0.04972	-0.02967	0.03930	-0.03799	0.05164
	0.00210	0.00010	0.00020	0.00012	0.00000	0.00071	0.00072	0.00060	0.00054	0.00056	0.00060	0.00034
O6	0.10044	-0.04229	0.18178	1.00000	1.00000	0.03835	0.02911	0.03716	0.00350	-0.00118	0.00057	0.03707
	0.00203	0.00008	0.00016	0.00010	0.00000	0.00051	0.00045	0.00050	0.00037	0.00040	0.00038	0.00022
O7	-0.03028	0.29316	0.06780	1.00000	1.00000	0.03168	0.02513	0.03811	-0.00661	0.00101	0.00403	0.03327
	0.00177	0.00007	0.00015	0.00009	0.00000	0.00042	0.00040	0.00047	0.00034	0.00035	0.00033	0.00019
O8	0.52070	-0.04132	0.32031	1.00000	1.00000	0.03024	0.04668	0.02112	-0.00040	0.00740	0.00126	0.03259
	0.00196	0.00007	0.00017	0.00009	0.00000	0.00043	0.00053	0.00037	0.00035	0.00032	0.00038	0.00019
O9	0.43177	0.28438	0.44163	1.00000	1.00000	0.03905	0.03403	0.02890	0.00190	0.00497	0.00946	0.03480
	0.00199	0.00008	0.00016	0.00009	0.00000	0.00047	0.00046	0.00041	0.00034	0.00035	0.00038	0.00020
O10	0.35473	-0.14104	0.44104	1.00000	1.00000	0.02518	0.04265	0.03687	-0.01602	0.00555	-0.00120	0.03544
	0.00173	0.00007	0.00016	0.00009	0.00000	0.00038	0.00054	0.00046	0.00040	0.00034	0.00035	0.00021
O11	0.36373	0.00524	0.11513	1.00000	1.00000	0.03876	0.02823	0.03742	-0.00124	0.00858	0.00069	0.03513
	0.00215	0.00009	0.00014	0.00011	0.00000	0.00054	0.00048	0.00052	0.00033	0.00042	0.00034	0.00021
H51	-0.14296	-0.24581	0.04930	1.00000	1.00000	0.07089						
	0.03540	0.00175	0.00259	0.00227	0.00000	0.00732						
H52	-0.11468	-0.06798	0.14889	1.00000	1.00000	0.05556						
	0.03917	0.00166	0.00365	0.00146	0.00000	0.00618						
H61	0.12488	-0.17707	0.20431	1.00000	1.00000	0.06160						
	0.04562	0.00169	0.00244	0.00212	0.00000	0.00642						
H62	0.15526	0.04898	0.21193	1.00000	1.00000	0.06921						
	0.03303	0.00148	0.00349	0.00248	0.00000	0.00748						
H71	-0.08968	0.36771	0.03815	1.00000	1.00000	0.04907						
	0.03891	0.00116	0.00302	0.00189	0.00000	0.00549						
H72	0.01328	0.37462	0.13241	1.00000	1.00000	0.09818						
	0.02809	0.00196	0.00406	0.00224	0.00000	0.00976						
H81	0.47099	-0.02831	0.24436	1.00000	1.00000	0.05923						
	0.03393	0.00151	0.00346	0.00170	0.00000	0.00705						
H82	0.58037	0.01418	0.31159	1.00000	1.00000	0.05489						
	0.04477	0.00135	0.00303	0.00268	0.00000	0.00677						
H91	0.37562	0.27855	0.36761	1.00000	1.00000	0.06727						
	0.03295	0.00139	0.00385	0.00169	0.00000	0.00693						

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

H92 0.40180 0.34212 0.50402 1.00000 0.10974
 0.06396 0.00238 0.00495 0.00247 0.00000 0.01106

H101 0.30166 -0.07886 0.46346 1.00000 0.05595
 0.04538 0.00134 0.00349 0.00214 0.00000 0.00592

H102 0.33869 -0.22537 0.36817 1.00000 0.07271
 0.03394 0.00188 0.00348 0.00170 0.00000 0.00751

H111 0.31161 0.08221 0.13309 1.00000 0.09632
 0.06458 0.00184 0.00463 0.00307 0.00000 0.00954

H112 0.33878 -0.12246 0.07514 1.00000 0.09487
 0.03789 0.00216 0.00307 0.00264 0.00000 0.00977

Final Structure Factor Calculation for melanterite_0m in P 21/c

Total number of l.s. parameters = 177 Maximum vector length = 511 Memory required = 10726 / 22995

wR2 = 0.0797 before cycle 11 for 3514 data and 0 / 177 parameters

GooF = S = 1.078; Restrained GooF = 1.097 for 14 restraints

Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.0486 * P)^2 + 0.23 * P] where P = (Max (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3

R1 = 0.0258 for 3166 Fo > 4sig(Fo) and 0.0291 for all 3514 data

wR2 = 0.0797, GooF = S = 1.078, Restrained GooF = 1.097 for all data

Bond lengths and angles

Fe1 - Distance Angles

O5 2.0722 (0.0010)

O5_\$36 2.0722 (0.0010) 180.00 (0.09)

O7_\$36 2.1323 (0.0009) 92.70 (0.05) 87.30 (0.05)

O7 2.1323 (0.0009) 87.30 (0.05) 92.70 (0.05) 180.00 (0.07)

O6 2.1387 (0.0010) 89.18 (0.05) 90.82 (0.05) 94.04 (0.04) 85.96 (0.04)

O6_\$36 2.1388 (0.0010) 90.82 (0.05) 89.18 (0.05) 85.96 (0.04) 94.04 (0.04) 180.00 (0.09)

O2_\$13 3.9801 (0.0009) 101.15 (0.05) 78.85 (0.05) 125.52 (0.03) 54.48 (0.03) 137.96 (0.03) 42.04 (0.03)

O2_\$4 3.9801 (0.0009) 78.85 (0.05) 101.15 (0.05) 54.48 (0.03) 125.52 (0.03) 42.04 (0.03) 137.96 (0.03) 180.00 (0.03)

O4_\$6 4.1463 (0.0010) 123.45 (0.04) 56.55 (0.04) 111.03 (0.03) 68.97 (0.03) 40.78 (0.03) 139.22 (0.03) 104.20 (0.02)

O4_\$11 4.1463 (0.0010) 56.55 (0.04) 123.45 (0.04) 68.97 (0.03) 111.03 (0.03) 139.22 (0.03) 40.78 (0.03) 75.80 (0.02)

O1_\$6 4.1471 (0.0009) 144.20 (0.03) 35.80 (0.03) 119.68 (0.03) 60.32 (0.03) 74.69 (0.03) 105.31 (0.03) 73.43 (0.02)

O1_\$11 4.1471 (0.0009) 35.80 (0.03) 144.20 (0.03) 60.32 (0.03) 119.68 (0.03) 105.31 (0.03) 74.69 (0.03) 106.57 (0.02)

Fe1 - O5 O5_\$36 O7_\$36 O7 O6 O6_\$36 O2_\$13

Fe2 - Distance Angles

O9 2.1029 (0.0010)

O9_\$10 2.1029 (0.0010) 180.00 (0.05)

O8 2.0990 (0.0009) 89.48 (0.04) 90.52 (0.04)

O8_\$10 2.0990 (0.0009) 90.52 (0.04) 89.48 (0.04) 180.00 (0.01)

O10_\$10 2.1744 (0.0009) 92.06 (0.04) 87.94 (0.04) 88.75 (0.04) 91.25 (0.04)

O10 2.1744 (0.0009) 87.94 (0.04) 92.06 (0.04) 91.25 (0.04) 88.75 (0.04) 180.00

O11_\$15 4.1178 (0.0011) 36.45 (0.03) 143.55 (0.03) 125.92 (0.03) 54.08 (0.03) 93.25 (0.03) 86.75 (0.03)

O11_\$4 4.1178 (0.0011) 143.55 (0.03) 36.45 (0.03) 54.08 (0.03) 125.92 (0.03) 86.75 (0.03) 93.25 (0.03) 180.00

O11_\$14 4.1712 (0.0011) 125.19 (0.03) 54.81 (0.03) 112.31 (0.03) 67.69 (0.03) 135.51 (0.03) 44.49 (0.03) 103.32 (0.03)

O11_\$6 4.1712 (0.0011) 54.81 (0.03) 125.19 (0.03) 67.69 (0.03) 112.31 (0.03) 44.49 (0.03) 135.51 (0.03) 76.68 (0.03)

O11 4.1653 (0.0012) 68.49 (0.03) 111.51 (0.03) 34.87 (0.03) 145.13 (0.03) 116.07 (0.03) 63.93 (0.03) 100.60 (0.02)

O11_\$10 4.1653 (0.0012) 111.51 (0.03) 68.49 (0.03) 145.13 (0.03) 34.87 (0.03) 63.93 (0.03) 116.07 (0.03) 79.40 (0.02)

Fe2 - O9 O9_\$10 O8 O8_\$10 O10_\$10 O10 O11_\$15

S - Distance Angles

O3 1.4676 (0.0009)

O4 1.4719 (0.0009) 110.07 (0.06)

O2 1.4777 (0.0009) 110.11 (0.06) 108.94 (0.06)

O1 1.4812 (0.0009) 108.79 (0.05) 110.09 (0.06) 108.83 (0.06)

O8 3.5459 (0.0010) 48.46 (0.04) 78.95 (0.04) 157.87 (0.05) 86.57 (0.04)

O5_\$50 3.5919 (0.0011) 147.56 (0.04) 73.21 (0.05) 98.35 (0.05) 44.86 (0.04) 103.75 (0.03)

O7_\$51 3.6369 (0.0010) 111.81 (0.05) 137.38 (0.04) 62.97 (0.04) 47.90 (0.04) 125.31 (0.02) 67.39 (0.03)

O6_\$6 3.6344 (0.0012) 76.74 (0.05) 150.97 (0.05) 44.80 (0.04) 93.13 (0.04) 120.93 (0.03) 116.75 (0.03) 50.90 (0.02)

O5_\$1 3.6462 (0.0010) 105.37 (0.05) 72.33 (0.04) 41.77 (0.04) 141.90 (0.05) 129.64 (0.03) 106.22 (0.03) 103.43 (0.03)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

O7_\$4 3.6783 (0.0010) 157.14 (0.04) 88.39 (0.04) 49.08 (0.04) 75.46 (0.04) 153.03 (0.02) 49.46 (0.02) 53.63 (0.03)
O10_\$10 3.7045 (0.0010) 66.57 (0.04) 113.81 (0.04) 135.34 (0.04) 43.99 (0.04) 48.63 (0.02) 82.38 (0.02) 76.82 (0.02)
O9_\$4 3.7209 (0.0010) 63.27 (0.05) 48.17 (0.04) 114.74 (0.04) 135.71 (0.04) 54.62 (0.02) 118.55 (0.03) 174.05 (0.02)
S - O3 O4 O2 O1 O8 O5_\$50 O7_\$51

O1 - Distance Angles

S 1.4812 (0.0009)
O3 2.3976 (0.0012) 35.41 (0.03)
O2 2.4064 (0.0013) 35.54 (0.03) 60.34 (0.04)
O4 2.4204 (0.0013) 34.83 (0.03) 59.99 (0.04) 59.64 (0.04)
O5_\$50 2.7482 (0.0014) 112.80 (0.05) 143.93 (0.06) 104.38 (0.05) 83.97 (0.05)
O10_\$10 2.8322 (0.0013) 114.71 (0.05) 80.61 (0.04) 136.47 (0.05) 117.89 (0.05) 118.90 (0.05)
O7_\$51 2.8630 (0.0014) 109.53 (0.05) 113.17 (0.05) 75.45 (0.04) 131.68 (0.05) 91.22 (0.05) 106.44 (0.04)
O7_\$4 3.6040 (0.0014) 81.09 (0.04) 113.51 (0.04) 54.04 (0.03) 78.58 (0.04) 55.27 (0.03) 162.96 (0.04) 60.07 (0.04)
O11_\$4 3.7239 (0.0014) 79.59 (0.04) 86.22 (0.04) 107.59 (0.04) 48.14 (0.03) 66.61 (0.04) 86.68 (0.04) 157.78 (0.04)
O8 3.7603 (0.0014) 70.27 (0.04) 48.01 (0.03) 104.51 (0.04) 66.50 (0.03) 118.42 (0.05) 51.61 (0.03) 148.56 (0.04)
O6_\$10 3.8305 (0.0014) 167.51 (0.06) 145.28 (0.04) 132.44 (0.05) 153.14 (0.04) 70.04 (0.04) 71.74 (0.03) 57.98 (0.03)
O9_\$10 3.9868 (0.0015) 108.51 (0.05) 93.20 (0.04) 143.48 (0.04) 85.97 (0.04) 81.93 (0.04) 48.06 (0.03) 140.98 (0.04)
O1 - S O3 O2 O4 O5_\$50 O10_\$10 O7_\$51

O2 - Distance Angles

S 1.4777 (0.0009)
O4 2.4004 (0.0013) 35.45 (0.03)
O1 2.4064 (0.0013) 35.63 (0.03) 60.47 (0.04)
O3 2.4142 (0.0013) 34.81 (0.03) 60.04 (0.04) 59.65 (0.04)
O5_\$1 2.7277 (0.0014) 117.08 (0.05) 85.62 (0.04) 145.03 (0.05) 112.39 (0.05)
O6_\$6 2.7876 (0.0015) 113.27 (0.06) 146.80 (0.05) 100.44 (0.05) 87.09 (0.05) 113.56 (0.05)
O7_\$4 2.9314 (0.0014) 108.53 (0.06) 94.23 (0.04) 84.33 (0.04) 142.37 (0.05) 90.38 (0.05) 111.63 (0.04)
O7_\$51 3.2444 (0.0014) 93.09 (0.05) 116.64 (0.04) 58.67 (0.04) 101.01 (0.04) 146.23 (0.05) 61.85 (0.03) 64.36 (0.04)
O7_\$1 3.5973 (0.0014) 148.82 (0.06) 134.82 (0.04) 162.24 (0.05) 116.40 (0.04) 52.46 (0.03) 61.81 (0.03) 101.22 (0.03)
O6_\$4 3.8041 (0.0015) 78.35 (0.04) 49.35 (0.03) 80.01 (0.04) 109.08 (0.04) 70.66 (0.04) 160.77 (0.05) 49.15 (0.03)
O6_\$1 3.8690 (0.0015) 155.59 (0.06) 121.17 (0.04) 141.18 (0.05) 158.80 (0.05) 49.64 (0.03) 91.03 (0.03) 57.09 (0.03)
Fe1_\$6 3.9801 (0.0009) 111.95 (0.04) 144.51 (0.04) 84.14 (0.03) 101.27 (0.04) 129.75 (0.03) 30.91 (0.02) 84.09 (0.03)
O2 - S O4 O1 O3 O5_\$1 O6_\$6 O7_\$4

O3 - Distance Angles

S 1.4676 (0.0009)
O1 2.3976 (0.0012) 35.79 (0.03)
O2 2.4142 (0.0013) 35.08 (0.03) 60.01 (0.04)
O4 2.4089 (0.0014) 35.03 (0.03) 60.47 (0.04) 59.69 (0.04)
O10_\$6 2.7709 (0.0013) 132.27 (0.06) 156.81 (0.05) 100.60 (0.05) 123.22 (0.05)
O8 2.7973 (0.0014) 108.42 (0.05) 92.42 (0.04) 143.17 (0.05) 86.22 (0.04) 110.38 (0.04)
O11_\$6 3.0114 (0.0015) 130.04 (0.06) 97.85 (0.05) 121.03 (0.05) 155.83 (0.05) 80.94 (0.04) 84.08 (0.04)
O9_\$4 3.3297 (0.0014) 93.55 (0.05) 116.38 (0.05) 103.36 (0.04) 59.33 (0.04) 78.63 (0.04) 65.34 (0.03) 133.73 (0.04)
O10_\$10 3.3990 (0.0014) 90.09 (0.04) 55.29 (0.03) 112.62 (0.04) 100.33 (0.04) 134.75 (0.04) 56.69 (0.03) 56.04 (0.03)
O6_\$6 3.5938 (0.0015) 79.84 (0.04) 81.08 (0.04) 50.78 (0.03) 110.32 (0.04) 76.36 (0.04) 155.45 (0.05) 73.51 (0.04)
O8_\$6 3.6522 (0.0014) 172.99 (0.06) 138.11 (0.05) 150.87 (0.05) 144.24 (0.05) 54.74 (0.03) 65.93 (0.02) 47.01 (0.03)
O11_\$9 4.2189 (0.0016) 100.45 (0.05) 135.83 (0.04) 86.55 (0.04) 78.42 (0.04) 45.83 (0.03) 100.77 (0.04) 125.16 (0.04)
O3 - S O1 O2 O4 O10_\$6 O8 O11_\$6

O4 - Distance Angles

S 1.4719 (0.0009)
O2 2.4004 (0.0013) 35.61 (0.03)
O3 2.4089 (0.0014) 34.91 (0.03) 60.26 (0.04)
O1 2.4204 (0.0013) 35.08 (0.03) 59.89 (0.04) 59.53 (0.04)
O11_\$4 2.7741 (0.0015) 121.00 (0.06) 150.73 (0.05) 111.70 (0.05) 91.34 (0.05)
O6_\$4 2.8872 (0.0015) 117.19 (0.05) 91.55 (0.04) 151.00 (0.05) 101.95 (0.04) 89.31 (0.04)
O9_\$4 2.9506 (0.0013) 110.01 (0.05) 115.79 (0.05) 76.07 (0.04) 130.97 (0.05) 86.31 (0.04) 126.94 (0.04)
O5_\$50 3.4661 (0.0015) 82.80 (0.05) 86.04 (0.04) 111.56 (0.04) 52.05 (0.04) 70.51 (0.04) 55.44 (0.03) 156.82 (0.04)
O5_\$1 3.4932 (0.0014) 84.00 (0.05) 51.13 (0.03) 90.95 (0.04) 110.52 (0.04) 154.69 (0.05) 74.18 (0.04) 88.50 (0.04)
O10_\$4 3.5705 (0.0014) 160.57 (0.06) 136.85 (0.05) 129.16 (0.04) 162.43 (0.05) 71.38 (0.03) 75.43 (0.03) 53.16 (0.03)
O8 3.5692 (0.0014) 77.17 (0.04) 110.37 (0.04) 51.45 (0.04) 75.05 (0.04) 62.27 (0.03) 151.05 (0.05) 60.71 (0.03)
O7_\$4 3.9233 (0.0013) 69.58 (0.04) 48.17 (0.03) 103.58 (0.04) 64.21 (0.03) 117.00 (0.04) 47.69 (0.03) 153.79 (0.04)
O4 - S O2 O3 O1 O11_\$4 O6_\$4 O9_\$4

O5 - Distance Angles

Fe1 2.0722 (0.0010)
O2_\$8 2.7277 (0.0014) 119.10 (0.05)
O1_\$11 2.7482 (0.0014) 118.03 (0.05) 121.64 (0.05)
O7 2.9024 (0.0015) 47.21 (0.03) 79.36 (0.04) 155.57 (0.06)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

O6 2.9566 (0.0017) 46.33 (0.03) 85.69 (0.04) 128.71 (0.06) 59.59 (0.03)
O6_\$36 2.9991 (0.0017) 45.48 (0.03) 138.26 (0.06) 91.88 (0.04) 63.92 (0.04) 91.81 (0.04)
O7_\$36 3.0426 (0.0015) 44.43 (0.03) 146.99 (0.06) 76.79 (0.04) 91.64 (0.04) 62.76 (0.04) 57.62 (0.03)
O4_\$11 3.4661 (0.0015) 93.53 (0.04) 138.97 (0.05) 43.98 (0.03) 112.34 (0.05) 134.80 (0.04) 52.44 (0.03) 73.82 (0.03)
O4_\$8 3.4932 (0.0014) 161.20 (0.05) 43.25 (0.03) 78.51 (0.03) 120.36 (0.04) 117.07 (0.05) 149.26 (0.06) 143.83 (0.05)
S_\$11 3.5919 (0.0011) 100.95 (0.04) 139.85 (0.04) 22.34 (0.02) 133.25 (0.05) 128.31 (0.05) 69.60 (0.03) 66.75 (0.03)
O11_\$36 3.6461 (0.0019) 116.45 (0.06) 94.80 (0.05) 69.62 (0.04) 98.27 (0.05) 157.44 (0.05) 72.85 (0.04) 118.00 (0.04)
S_\$8 3.6461 (0.0011) 139.94 (0.04) 21.15 (0.02) 101.74 (0.03) 96.79 (0.04) 104.86 (0.04) 143.59 (0.06) 158.39 (0.06)
H51 0.9446 (0.0136) 126.04 (1.52) 111.56 (1.50) 11.57 (1.49) 167.12 (1.51) 126.12 (1.57) 103.41 (1.50) 82.62 (1.53)
H52 0.9475 (0.0132) 116.34 (1.43) 5.69 (1.38) 122.92 (1.47) 79.29 (1.48) 80.72 (1.38) 140.56 (1.49) 141.42 (1.37)
O5 - Fe1 O2_\$8 O1_\$11 O7 O6 O6_\$36 O7_\$36

O6 - Distance Angles

Fe1 2.1387 (0.0010)
O2_\$4 2.7876 (0.0015) 107.05 (0.05)
O4_\$6 2.8872 (0.0015) 110.29 (0.05) 123.26 (0.05)
O7 2.9117 (0.0014) 46.93 (0.03) 149.60 (0.05) 85.15 (0.04)
O5 2.9566 (0.0017) 44.49 (0.03) 91.50 (0.05) 144.39 (0.05) 59.28 (0.04)
O5_\$36 2.9991 (0.0017) 43.70 (0.03) 113.10 (0.05) 72.12 (0.04) 61.94 (0.04) 88.19 (0.04)
O7_\$36 3.1248 (0.0014) 42.90 (0.03) 66.28 (0.04) 123.60 (0.05) 89.83 (0.04) 59.97 (0.03) 56.54 (0.03)
O7_\$3 3.3524 (0.0015) 123.23 (0.05) 71.05 (0.03) 117.10 (0.04) 107.66 (0.04) 78.83 (0.04) 166.58 (0.05) 117.88 (0.04)
O3_\$4 3.5938 (0.0015) 121.09 (0.05) 42.14 (0.03) 81.79 (0.04) 156.61 (0.05) 130.57 (0.05) 95.47 (0.05) 81.47 (0.03)
S_\$4 3.6344 (0.0011) 107.36 (0.04) 21.93 (0.02) 104.68 (0.04) 154.01 (0.04) 107.21 (0.04) 97.70 (0.04) 64.59 (0.03)
S_\$6 3.7928 (0.0011) 93.76 (0.03) 142.48 (0.04) 20.19 (0.02) 65.00 (0.03) 124.20 (0.04) 62.58 (0.03) 118.92 (0.04)
O2_\$6 3.8041 (0.0015) 89.72 (0.04) 160.77 (0.05) 39.11 (0.03) 49.61 (0.03) 107.28 (0.04) 72.56 (0.03) 126.67 (0.04)
H61 0.9497 (0.0134) 117.75 (1.42) 11.63 (1.45) 112.89 (1.46) 161.16 (1.45) 102.40 (1.45) 116.90 (1.41) 75.85 (1.41)
H62 0.9590 (0.0136) 120.85 (1.63) 117.31 (1.62) 10.64 (1.63) 92.42 (1.62) 151.13 (1.63) 82.42 (1.63) 131.50 (1.64)
O6 - Fe1 O2_\$4 O4_\$6 O7 O5 O5_\$36 O7_\$36

O7 - Distance Angles

Fe1 2.1323 (0.0009)
O1_\$13 2.8630 (0.0014) 124.60 (0.04)
O5 2.9024 (0.0015) 45.49 (0.03) 101.23 (0.05)
O6 2.9117 (0.0014) 47.11 (0.03) 161.78 (0.05) 61.13 (0.04)
O2_\$6 2.9315 (0.0014) 117.78 (0.04) 114.03 (0.04) 139.18 (0.05) 81.24 (0.04)
O5_\$36 3.0426 (0.0015) 42.87 (0.03) 127.61 (0.05) 88.36 (0.04) 60.44 (0.04) 86.07 (0.04)
O6_\$36 3.1248 (0.0014) 43.06 (0.03) 83.68 (0.04) 59.55 (0.04) 90.17 (0.04) 141.08 (0.05) 57.27 (0.04)
O2_\$13 3.2444 (0.0014) 93.19 (0.04) 45.88 (0.03) 103.44 (0.04) 138.08 (0.04) 115.64 (0.04) 81.73 (0.04) 51.87 (0.03)
O7_\$44 3.2999 (0.0021) 117.95 (0.05) 71.17 (0.04) 154.26 (0.05) 126.60 (0.05) 62.42 (0.03) 78.33 (0.05) 94.83 (0.04)
O6_\$5 3.3524 (0.0015) 134.91 (0.05) 75.63 (0.03) 94.80 (0.04) 100.06 (0.04) 75.68 (0.03) 155.48 (0.05) 143.20 (0.05)
O2_\$8 3.5973 (0.0014) 89.05 (0.04) 92.99 (0.04) 48.18 (0.03) 72.07 (0.04) 107.83 (0.03) 127.79 (0.04) 105.32 (0.04)
O1_\$6 3.6040 (0.0014) 88.74 (0.03) 119.93 (0.04) 132.07 (0.04) 77.96 (0.04) 41.64 (0.03) 47.93 (0.03) 99.47 (0.04)
H71 0.9453 (0.0129) 125.34 (1.29) 4.28 (1.30) 98.97 (1.32) 158.54 (1.32) 114.74 (1.30) 131.46 (1.29) 85.54 (1.28)
H72 0.9642 (0.0141) 127.11 (1.86) 108.07 (1.85) 132.46 (1.82) 83.67 (1.84) 16.82 (1.86) 101.63 (1.88) 157.85 (1.87)
O7 - Fe1 O1_\$13 O5 O6 O2_\$6 O5_\$36 O6_\$36

O8 - Distance Angles

Fe2 2.0990 (0.0009)
O11 2.7219 (0.0015) 118.97 (0.05)
O3 2.7973 (0.0014) 118.43 (0.05) 110.60 (0.04)
O9 2.9578 (0.0014) 45.31 (0.03) 87.12 (0.04) 108.32 (0.05)
O9_\$10 2.9846 (0.0014) 44.80 (0.03) 136.98 (0.05) 110.98 (0.04) 90.11 (0.04)
O10_\$10 2.9891 (0.0013) 46.66 (0.03) 147.30 (0.05) 71.86 (0.04) 62.35 (0.03) 59.63 (0.04)
O10 3.0550 (0.0014) 45.36 (0.03) 80.92 (0.04) 163.49 (0.05) 59.18 (0.03) 61.28 (0.03) 92.02 (0.04)
O9_\$4 3.3378 (0.0014) 166.89 (0.05) 67.89 (0.04) 65.04 (0.03) 147.52 (0.04) 122.27 (0.04) 133.77 (0.04) 131.41 (0.04)
O11_\$4 3.3496 (0.0015) 95.43 (0.04) 120.91 (0.05) 88.15 (0.04) 140.73 (0.04) 50.64 (0.03) 91.47 (0.04) 96.02 (0.04)
S 3.5459 (0.0010) 112.38 (0.04) 126.37 (0.04) 23.12 (0.02) 121.56 (0.04) 90.96 (0.03) 68.45 (0.03) 151.95 (0.04)
O4 3.5692 (0.0014) 122.34 (0.04) 118.17 (0.04) 42.33 (0.03) 144.93 (0.04) 86.63 (0.04) 86.29 (0.03) 142.98 (0.04)
O8_\$4 3.5819 (0.0008) 118.57 (0.04) 74.89 (0.04) 107.39 (0.05) 143.78 (0.05) 82.70 (0.03) 136.92 (0.05) 86.70 (0.04)
H81 0.9401 (0.0137) 124.91 (1.59) 5.94 (1.59) 105.84 (1.57) 92.04 (1.49) 140.33 (1.50) 150.41 (1.40) 86.31 (1.59)
H82 0.9426 (0.0135) 113.70 (1.70) 114.72 (1.72) 4.77 (1.73) 105.64 (1.37) 107.35 (1.68) 67.11 (1.70) 158.90 (1.66)
O8 - Fe2 O11 O3 O9 O9_\$10 O10_\$10 O10

O9 - Distance Angles

Fe2 2.1029 (0.0010)
O11_\$15 2.7290 (0.0015) 116.30 (0.05)
O4_\$6 2.9506 (0.0013) 115.10 (0.05) 102.08 (0.04)
O8 2.9578 (0.0014) 45.20 (0.03) 161.47 (0.05) 88.32 (0.04)
O10 2.9702 (0.0015) 47.02 (0.03) 105.74 (0.04) 74.18 (0.04) 62.04 (0.03)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

O8_\$10 2.9846 (0.0014) 44.69 (0.03) 71.62 (0.04) 128.82 (0.05) 89.89 (0.04) 60.26 (0.03)
O10_\$10 3.0788 (0.0014) 44.89 (0.03) 110.10 (0.04) 147.42 (0.04) 59.32 (0.03) 91.92 (0.04) 60.49 (0.03)
O3_\$6 3.3297 (0.0014) 153.65 (0.05) 87.68 (0.04) 44.60 (0.03) 110.23 (0.04) 118.72 (0.04) 156.95 (0.04) 139.51 (0.05)
O8_\$6 3.3378 (0.0014) 112.49 (0.04) 128.93 (0.05) 68.85 (0.03) 69.05 (0.02) 118.20 (0.04) 153.30 (0.05) 93.82 (0.04)
O11_\$6 3.4222 (0.0016) 95.04 (0.04) 112.95 (0.04) 116.16 (0.04) 74.81 (0.04) 135.63 (0.04) 112.55 (0.04) 55.28 (0.03)
O9_\$23 3.4463 (0.0022) 115.99 (0.05) 66.13 (0.04) 127.12 (0.05) 119.38 (0.05) 157.63 (0.05) 97.54 (0.04) 72.93 (0.04)
S_\$6 3.7209 (0.0010) 136.25 (0.04) 92.56 (0.04) 21.82 (0.02) 102.15 (0.03) 95.61 (0.03) 144.03 (0.04) 153.19 (0.04)
H91 0.9726 (0.0133) 115.08 (1.50) 104.48 (1.49) 3.02 (1.46) 86.49 (1.49) 75.42 (1.48) 131.15 (1.47) 145.27 (1.49)
H92 0.9748 (0.0143) 111.76 (1.99) 8.19 (2.06) 98.93 (2.04) 155.83 (2.01) 97.64 (2.06) 67.56 (1.99) 112.23 (2.02)
O9 - Fe2 O11_\$15 O4_\$6 O8 O10 O8_\$10 O10_\$10

O10 - Distance Angles

Fe2 2.1744 (0.0009)
O3_\$4 2.7709 (0.0013) 118.98 (0.04)
O1_\$10 2.8322 (0.0013) 117.30 (0.04) 120.83 (0.04)
O9 2.9702 (0.0015) 45.04 (0.03) 122.38 (0.05) 86.77 (0.04)
O8_\$10 2.9891 (0.0013) 44.59 (0.02) 157.92 (0.05) 80.42 (0.04) 60.11 (0.03)
O11_\$14 3.0310 (0.0016) 105.33 (0.04) 93.19 (0.04) 88.60 (0.04) 140.64 (0.04) 80.58 (0.04)
O8 3.0550 (0.0014) 43.39 (0.03) 77.47 (0.04) 144.65 (0.05) 58.78 (0.04) 87.98 (0.04) 122.44 (0.04)
O9_\$10 3.0788 (0.0014) 43.05 (0.03) 99.66 (0.04) 134.61 (0.04) 88.08 (0.04) 58.32 (0.03) 68.12 (0.04) 58.23 (0.03)
O3_\$10 3.3990 (0.0014) 95.98 (0.04) 139.32 (0.04) 44.10 (0.03) 96.64 (0.04) 51.45 (0.03) 55.50 (0.03) 139.29 (0.04)
O4_\$6 3.5705 (0.0014) 93.39 (0.04) 83.80 (0.04) 76.15 (0.03) 52.66 (0.03) 109.06 (0.04) 159.92 (0.04) 76.38 (0.04)
S_\$10 3.7045 (0.0010) 105.10 (0.03) 135.92 (0.04) 21.30 (0.02) 88.16 (0.03) 62.91 (0.03) 74.50 (0.03) 144.72 (0.04)
O11 3.7574 (0.0017) 84.75 (0.04) 52.32 (0.03) 118.76 (0.04) 70.12 (0.03) 125.51 (0.04) 143.02 (0.04) 45.67 (0.03)
H101 0.9395 (0.0131) 119.34 (1.47) 116.52 (1.44) 6.65 (1.44) 85.09 (1.49) 85.18 (1.43) 93.97 (1.49) 141.22 (1.50)
H102 0.9492 (0.0134) 119.15 (1.61) 0.54 (1.59) 120.84 (1.59) 122.89 (1.59) 157.74 (1.57) 92.65 (1.57) 77.75 (1.61)
O10 - Fe2 O3_\$4 O1_\$10 O9 O8_\$10 O11_\$14 O8

O11 - Distance Angles

O8 2.7219 (0.0015)
O9_\$31 2.7290 (0.0015) 106.29 (0.05)
O4_\$6 2.7741 (0.0015) 96.99 (0.05) 110.30 (0.04)
O3_\$4 3.0114 (0.0015) 78.96 (0.04) 152.73 (0.05) 95.23 (0.04)
O10_\$12 3.0310 (0.0016) 109.08 (0.04) 84.77 (0.04) 145.06 (0.05) 68.46 (0.03)
O8_\$6 3.3496 (0.0015) 71.46 (0.03) 57.73 (0.03) 70.59 (0.03) 144.86 (0.05) 139.24 (0.05)
O9_\$4 3.4222 (0.0016) 64.64 (0.03) 67.05 (0.04) 158.12 (0.05) 92.77 (0.04) 56.60 (0.03) 91.38 (0.04)
O5_\$36 3.6461 (0.0019) 159.05 (0.05) 88.93 (0.04) 63.66 (0.03) 94.18 (0.04) 86.15 (0.04) 106.69 (0.04) 135.97 (0.04)
O1_\$6 3.7239 (0.0014) 125.81 (0.04) 74.53 (0.04) 40.53 (0.03) 124.76 (0.04) 124.64 (0.04) 63.97 (0.03) 141.39 (0.04)
S_\$6 3.7508 (0.0011) 106.36 (0.04) 90.90 (0.03) 19.66 (0.02) 113.68 (0.04) 144.09 (0.04) 59.60 (0.02) 150.53 (0.04)
O10 3.7574 (0.0017) 53.41 (0.03) 155.24 (0.05) 64.22 (0.03) 46.74 (0.03) 113.79 (0.03) 99.13 (0.04) 108.44 (0.04)
O8_\$4 3.8931 (0.0015) 62.66 (0.03) 112.19 (0.04) 136.55 (0.05) 45.62 (0.03) 49.24 (0.03) 127.54 (0.04) 47.16 (0.03)
H111 0.9519 (0.0143) 112.53 (2.00) 108.58 (2.07) 16.31 (2.01) 93.15 (2.08) 129.79 (2.03) 81.39 (2.07) 172.77 (2.07)
H112 0.9613 (0.0142) 113.61 (1.86) 105.32 (1.80) 123.29 (1.82) 50.15 (1.81) 23.97 (1.80) 162.60 (1.80) 76.98 (1.83)
O11 - O8 O9_\$31 O4_\$6 O3_\$4 O10_\$12 O8_\$6 O9_\$4

Appendice D: Selezione dal file .lst della römerite

```

TITL  romerite_0m in P -1
REM  transformed to space group :
CELL  0.71073  6.4512 15.3227  6.3253  90.131 100.900  85.966
ZERR  1      0.0006 0.0015 0.0006  0.005  0.004  0.004
LATT  1
SFAC  H  Fe  O  S
UNIT  28  3  30  4

V =    612.41   F(000) =    410.0   Mu =   2.22 mm-1   Cell Wt =    804.01   Rho =   2.180

ACTA
L.S. 10
BOND
FMAP 2
PLAN 20
BOND $H
CONN 20 4 $O
DFIX 0.95 0.02 OW1 H1 OW1 H2 OW2 H3 OW2 H4 OW3 H5 OW3 H6 OW4 H7 OW4 H8
DFIX 0.95 0.02 OW5 H9 OW5 H10 OW6 H11 OW6 H12 OW7 H13 OW7 H14
rem WGHT  0.041500  0.220400
WGHT  0.0385  0.3277
rem WGHT  0.034800  0.332800
rem WGHT  0.044600  0.455700
FVAR  0.76254
FE1  2  0.000000  0.000000  0.000000  10.50000  0.02528  0.02508 =
      0.02316 -0.00121  0.00505  0.00260
FE2  2  0.338351  0.320487  0.594142  11.00000  0.01336  0.01806 =
      0.01547 -0.00112  0.00299 -0.00087
S1   4  0.592539  0.168041  0.363836  11.00000  0.01617  0.02006 =
      0.01757 -0.00114  0.00403  0.00111
S2   4  0.759753  0.386801  0.907515  11.00000  0.01211  0.01829 =
      0.01783 -0.00070  0.00321  0.00024
O1   3  0.432459  0.208738  0.483990  11.00000  0.02593  0.02297 =
      0.03321 -0.00710  0.01460 -0.00009
O2   3  0.582711  0.218267  0.164971  11.00000  0.03162  0.05616 =
      0.02226  0.01457  0.00691  0.00929
O3   3  0.806021  0.170553  0.494559  11.00000  0.01904  0.03214 =
      0.02670  0.00515  0.00017 -0.00178
O4   3  0.539019  0.078193  0.323245  11.00000  0.03105  0.02508 =
      0.06484 -0.01939  0.01759 -0.00536
O5   3  0.621509  0.330362  0.757132  11.00000  0.01858  0.03957 =
      0.03161 -0.01050 -0.00226 -0.00487
O6   3  0.643345  0.422367  0.067728  11.00000  0.02955  0.02612 =
      0.03523 -0.00719  0.01851 -0.00207
O7   3  0.824973  0.456595  0.782350  11.00000  0.02942  0.02577 =
      0.04213  0.01115  0.01709  0.00256
O8   3  0.944606  0.330511  0.008265  11.00000  0.01708  0.03544 =
      0.02201  0.00463  0.00242  0.00707
OW1  3  0.248201  0.049652  0.868283  11.00000  0.04709  0.03668 =
      0.07430 -0.01956  0.03730 -0.01171
OW2  3  0.112523  0.049286  0.310475  11.00000  0.02855  0.05603 =
      0.03460 -0.01913  0.00215  0.00005
OW3  3  0.176310  0.882601  0.091413  11.00000  0.08032  0.04569 =
      0.02758  0.01206  0.02310  0.03725
OW4  3  0.257624  0.255545  0.843376  11.00000  0.02179  0.03406 =
      0.02010  0.00353  0.00752  0.00290
OW5  3  0.034932  0.307583  0.441741  11.00000  0.01705  0.03117 =
      0.01996  0.00263 -0.00132 -0.00544
OW6  3  0.218238  0.435504  0.697087  11.00000  0.02337  0.02375 =
      0.03801 -0.01125  0.01296 -0.00343
OW7  3  0.377995  0.387901  0.334437  11.00000  0.02908  0.02750 =
      0.03085  0.00994  0.01727  0.00626
H1   1  0.341824  0.010102  0.833780  11.00000  0.07531
H2   1  0.326710  0.086913  0.958758  11.00000  0.17979
H3   1  0.256538  0.053238  0.337362  11.00000  0.09092
H4   1  0.044152  0.081937  0.397495  11.00000  0.08029

```

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

H5	1	0.180043	0.860496	0.217192	11.00000	0.05216
H6	1	0.241472	0.848648	0.005312	11.00000	0.07513
H7	1	0.366168	0.239846	0.957540	11.00000	0.05345
H8	1	0.149970	0.279156	0.896913	11.00000	0.04307
H9	1	-0.028560	0.259476	0.477174	11.00000	0.04400
H10	1	0.006535	0.316474	0.297139	11.00000	0.03870
H11	1	0.080429	0.438139	0.728041	11.00000	0.04815
H12	1	0.276693	0.471486	0.809569	11.00000	0.09115
H13	1	0.314387	0.442856	0.293258	11.00000	0.07455
H14	1	0.474251	0.379646	0.246935	11.00000	0.05268

HKLF 4

Fe1 - OW3_\$11 OW3_\$45 OW2_\$21 OW2 OW1_\$5 OW1_\$23 O4 O4_\$21 O4_\$22 O4_\$7 O3_\$13 O3_\$14
Fe2 - O5 O1 OW7 OW6 OW4 OW5 O6_\$3 O2 O3 O7 O2_\$3 O8_\$20
S1 - O4 O2 O3 O1 O5 OW7 OW3_\$12 OW3_\$9 OW5_\$1 OW2 OW4_\$5 OW2_\$1
S2 - O6_\$3 O7 O8_\$3 O5 O2_\$3 OW6 OW6_\$1 OW5_\$4 OW6_\$10 OW4_\$1 OW7_\$9 O6_\$9
O1 - S1 Fe2 O4 O2 O3 O5 OW4 OW5 OW7 OW2 OW3_\$9 OW1 OW6 OW4_\$5 O3_\$7 S2 O2_\$3 O8_\$7 OW5_\$1
O4_\$13
O2 - S1 O3 O1 O4 OW4_\$5 OW3_\$12 OW7 O5_\$5 O6 O8 S2_\$5 OW5_\$1 Fe2 OW1_\$5 Fe2_\$5 O5 OW2_\$1 OW1_\$13
O1_\$5 O8_\$7
O3 - S1 O2 O4 O1 OW5_\$1 OW3_\$9 OW2_\$1 O5 OW2_\$13 OW4_\$1 OW1_\$1 Fe2 OW3_\$12 O8_\$3 OW1_\$13 Fe1_\$4
O1_\$1 OW7 O8 etc.
O4 - S1 O1 O3 O2 OW1_\$13 OW2 OW1_\$5 O4_\$13 OW2_\$13 OW3_\$12 OW2_\$1 OW3_\$9 Fe1 Fe1_\$1 OW3_\$45
OW4_\$5 OW1 Fe2 S1_\$13 etc.
O5 - S2 Fe2 O8_\$3 O7 O6_\$3 O1 OW4 OW6 OW7 O2_\$3 O3 OW3_\$9 S1 OW5_\$1 OW5 O2 OW4_\$1 O6_\$9 OW7_\$3
OW7_\$9
O6 - S2_\$5 O5_\$5 O8 O7_\$5 OW7 OW6_\$9 O6_\$12 OW6_\$5 O2 OW5_\$1 Fe2_\$5 O7_\$9 OW4_\$5 S2_\$9 OW7_\$12
O7_\$15 O5_\$9 S1 etc.
O7 - S2 O8_\$3 O5 O6_\$3 OW7_\$9 OW6_\$1 OW6_\$9 OW5_\$1 O7_\$16 O6_\$9 OW6_\$10 O8_\$15 OW7 OW6 Fe2
S2_\$16 O6_\$15 OW4_\$1 etc.
O8 - S2_\$5 O5_\$5 O7_\$5 O6 OW4_\$6 OW5_\$1 O2 OW7_\$1 OW6_\$6 OW3_\$12 OW5_\$6 O7_\$15 Fe2_\$6 O3_\$5
Fe2_\$1 OW6_\$9 O3 etc.
OW1 - Fe1_\$3 O4_\$13 OW2_\$23 OW3_\$8 OW3_\$48 OW2_\$3 OW4 O4_\$3 OW2 OW1_\$26 O3_\$7 O2_\$3 S1_\$13 O1
OW3_\$9 S1_\$3 O3_\$13 etc.
OW2 - Fe1 O4 OW1_\$23 OW3_\$45 OW3_\$11 O3_\$7 OW1_\$5 O1 O4_\$13 OW2_\$23 OW1 O3_\$13 S1 O4_\$7 S1_\$7
OW5 S1_\$13 O2_\$7 etc.
OW3 - Fe1_\$2 O3_\$9 O2_\$12 OW1_\$8 OW2_\$2 OW2_\$11 OW1_\$18 O8_\$12 O5_\$9 O1_\$9 S1_\$12 O4_\$12 S1_\$9
OW4_\$8 O3_\$12 etc.
OW4 - Fe2 O8_\$20 O2_\$3 OW5 O1 O5 OW6 OW1 O3_\$7 OW7_\$3 OW3_\$8 S2_\$7 S1_\$3 O6_\$3 S2 O7_\$7 OW7
OW3_\$9 O1_\$3 O5_\$7
OW5 - Fe2 O3_\$7 O8_\$7 OW6 OW4 OW7 O1 O2_\$7 O6_\$7 O7_\$7 O5_\$7 S1_\$7 S2_\$14 O8_\$20 S2_\$7 O5 OW2
O7_\$9 S1 OW6_\$8
OW6 - Fe2 O7_\$7 OW5 O6_\$9 OW7 OW4 O5 O6_\$3 O8_\$20 O7_\$9 S2 S2_\$7 S2_\$10 O7_\$10 OW6_\$8 O7 OW7_\$9
O1 OW7_\$3 OW5_\$8
OW7 - Fe2 O7_\$9 O6 OW6 OW5 O1 O5 O2 O8_\$7 S1 OW4_\$5 S2_\$9 O7 O6_\$12 OW6_\$9 S2 S2_\$5 OW6_\$5 OW4 O3

Operators for generating equivalent atoms:

\$1 x+1, y, z
\$2 x, y+1, z
\$3 x, y, z+1
\$4 x+1, y, z+1
\$5 x, y, z-1
\$6 x+1, y, z-1
\$7 x-1, y, z
\$8 -x, -y+1, -z+1
\$9 -x+1, -y+1, -z+1
\$10 -x+1, -y+1, -z+2
\$11 -x, -y+1, -z
\$12 -x+1, -y+1, -z
\$13 -x+1, -y, -z+1
\$14 x-1, y, z-1
\$15 -x+2, -y+1, -z+1
\$16 -x+2, -y+1, -z+2
\$17 x-1, y+1, z-1
\$18 x, y+1, z-1
\$19 x-1, y+1, z
\$20 x-1, y, z+1

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

\$21 -x, -y, -z
 \$22 -x+1, -y, -z
 \$23 -x, -y, -z+1
 \$24 -x+2, -y, -z+1
 \$25 -x, -y, -z+2
 \$26 -x+1, -y, -z+2
 \$27 -x+1, -y+1, -z-1
 \$28 -x+2, -y, -z
 \$29 -x+2, -y+1, -z
 \$30 x-2, y, z
 \$31 -x+2, -y, -z+2
 \$32 x, y+1, z+1
 \$33 x, y, z-2
 \$34 -x, -y+1, -z+2
 \$35 x-2, y, z-1
 \$36 x-2, y, z+1
 \$37 -x+2, -y+1, -z-1
 \$38 x, y+1, z-2
 \$39 x+1, y+1, z-1
 \$40 x+1, y+1, z
 \$41 -x-1, -y, -z
 \$42 -x-1, -y+1, -z
 \$43 x, y-1, z-1
 \$44 x-1, y-1, z
 \$45 x, y-1, z
 \$46 x+1, y-1, z
 \$47 x-1, y-1, z+1
 \$48 x, y-1, z+1
 \$49 x+1, y-1, z+1
 \$50 -x, -y+2, -z-1
 \$51 -x, -y+2, -z
 \$52 -x+1, -y+2, -z
 \$53 -x, -y+2, -z+1
 \$54 -x+1, -y+2, -z+1
 \$55 x+1, y, z-2

14275 Reflections read, of which 0 rejected

-10 =< h =< 10, -24 =< k =< 22, -10 =< l =< 9, Max. 2-theta = 70.82

4719 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0168 R(sigma) = 0.0167 Friedel opposites merged

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	0.50000	0.02532	0.02511	0.02319	-0.00120	0.00505	0.00259	0.02469
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00014	0.00014	0.00014	0.00010	0.00010	0.00011	0.00007
Fe2	0.33835	0.32049	0.59415	1.00000	0.01337	0.01806	0.01546	-0.00111	0.00299	-0.00086	0.01561
	0.00031	0.00003	0.00001	0.00003	0.00008	0.00009	0.00009	0.00006	0.00006	0.00006	0.00005
S1	0.59254	0.16804	0.36384	1.00000	0.01619	0.02007	0.01758	-0.00115	0.00403	0.00112	0.01796
	0.00057	0.00005	0.00002	0.00005	0.00013	0.00013	0.00013	0.00010	0.00010	0.00010	0.00007
S2	0.75974	0.38681	0.90753	1.00000	0.01212	0.01830	0.01782	-0.00070	0.00321	0.00023	0.01610
	0.00053	0.00005	0.00002	0.00005	0.00011	0.00013	0.00013	0.00010	0.00009	0.00009	0.00006
O1	0.43245	0.20873	0.48399	1.00000	0.02589	0.02303	0.03319	-0.00712	0.01458	-0.00007	0.02628
	0.00212	0.00018	0.00007	0.00020	0.00049	0.00046	0.00055	0.00040	0.00042	0.00038	0.00021
O2	0.58262	0.21824	0.16493	1.00000	0.03168	0.05607	0.02226	0.01453	0.00692	0.00948	0.03701
	0.00281	0.00021	0.00010	0.00020	0.00059	0.00083	0.00053	0.00052	0.00044	0.00056	0.00030
O3	0.80601	0.17056	0.49458	1.00000	0.01904	0.03222	0.02667	0.00520	0.00016	-0.00174	0.02652
	0.00206	0.00017	0.00008	0.00019	0.00044	0.00054	0.00051	0.00041	0.00037	0.00039	0.00021
O4	0.53903	0.07819	0.32330	1.00000	0.03106	0.02512	0.06479	-0.01940	0.01758	-0.00534	0.03908
	0.00246	0.00021	0.00008	0.00027	0.00060	0.00054	0.00092	0.00057	0.00060	0.00046	0.00032
O5	0.62150	0.33037	0.75714	1.00000	0.01861	0.03962	0.03165	-0.01050	-0.00226	-0.00486	0.03076

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

	0.00194	0.00018	0.00009	0.00020	0.00000	0.00045	0.00063	0.00057	0.00047	0.00040	0.00043	0.00025
O6	0.64333	0.42237	0.06769	1.00000	0.02945	0.02615	0.03524	-0.00721	0.01843	-0.00207	0.02867	
	0.00224	0.00019	0.00008	0.00020	0.00000	0.00053	0.00050	0.00059	0.00043	0.00045	0.00041	0.00023
O7	0.82500	0.45658	0.78235	1.00000	0.02939	0.02577	0.04215	0.01114	0.01708	0.00259	0.03128	
	0.00259	0.00020	0.00008	0.00022	0.00000	0.00055	0.00051	0.00067	0.00046	0.00049	0.00042	0.00025
O8	0.94460	0.33052	0.00824	1.00000	0.01708	0.03539	0.02205	0.00462	0.00243	0.00706	0.02543	
	0.00210	0.00016	0.00008	0.00018	0.00000	0.00041	0.00056	0.00047	0.00040	0.00034	0.00038	0.00021
OW1	0.24808	0.04968	0.86818	1.00000	0.04704	0.03683	0.07387	-0.01958	0.03712	-0.01163	0.04883	
	0.00329	0.00028	0.00011	0.00033	0.00000	0.00083	0.00072	0.00114	0.00073	0.00082	0.00063	0.00041
OW2	0.11251	0.04927	0.31045	1.00000	0.02854	0.05601	0.03463	-0.01913	0.00215	0.00003	0.04040	
	0.00242	0.00022	0.00011	0.00024	0.00000	0.00059	0.00086	0.00066	0.00061	0.00049	0.00057	0.00032
OW3	0.17632	0.88262	0.09140	1.00000	0.08027	0.04575	0.02754	0.01212	0.02311	0.03731	0.05148	
	0.00382	0.00032	0.00011	0.00023	0.00000	0.00119	0.00080	0.00063	0.00057	0.00070	0.00080	0.00046
OW4	0.25763	0.25556	0.84335	1.00000	0.02179	0.03403	0.02010	0.00346	0.00751	0.00291	0.02507	
	0.00216	0.00018	0.00008	0.00018	0.00000	0.00045	0.00055	0.00046	0.00039	0.00036	0.00040	0.00020
OW5	0.03499	0.30761	0.44169	1.00000	0.01700	0.03111	0.02010	0.00271	-0.00121	-0.00569	0.02316	
	0.00185	0.00016	0.00008	0.00017	0.00000	0.00040	0.00052	0.00045	0.00038	0.00033	0.00037	0.00020
OW6	0.21824	0.43550	0.69711	1.00000	0.02334	0.02381	0.03806	-0.01133	0.01296	-0.00341	0.02740	
	0.00210	0.00018	0.00007	0.00021	0.00000	0.00047	0.00047	0.00060	0.00043	0.00043	0.00038	0.00022
OW7	0.37797	0.38789	0.33442	1.00000	0.02907	0.02753	0.03081	0.00994	0.01727	0.00627	0.02800	
	0.00249	0.00019	0.00008	0.00020	0.00000	0.00052	0.00051	0.00056	0.00042	0.00044	0.00042	0.00023
H1	0.33845	0.00954	0.83123	1.00000	0.07646							
	0.06741	0.00489	0.00191	0.00581	0.00000	0.01096						
H2	0.33460	0.08028	0.96818	1.00000	0.17992							
	0.03667	0.00894	0.00386	0.00824	0.00000	0.02652						
H3	0.25593	0.05310	0.33784	1.00000	0.08964							
	0.05870	0.00308	0.00265	0.00644	0.00000	0.01241						
H4	0.04551	0.08237	0.39757	1.00000	0.08393							
	0.06727	0.00565	0.00221	0.00517	0.00000	0.01174						
H5	0.18096	0.86110	0.21686	1.00000	0.05156							
	0.05230	0.00478	0.00183	0.00321	0.00000	0.00778						
H6	0.24212	0.84908	0.00593	1.00000	0.07248							
	0.06203	0.00526	0.00203	0.00493	0.00000	0.01024						
H7	0.36573	0.23962	0.95747	1.00000	0.05305							
	0.04541	0.00386	0.00193	0.00375	0.00000	0.00788						
H8	0.15002	0.27947	0.89601	1.00000	0.04361							
	0.05075	0.00351	0.00167	0.00426	0.00000	0.00695						
H9	-0.03443	0.26288	0.47546	1.00000	0.04534							
	0.04526	0.00408	0.00142	0.00436	0.00000	0.00715						
H10	0.00676	0.31653	0.29715	1.00000	0.03739							
	0.04144	0.00402	0.00164	0.00266	0.00000	0.00627						
H11	0.08080	0.43752	0.72922	1.00000	0.05128							
	0.05092	0.00312	0.00191	0.00461	0.00000	0.00773						
H12	0.27575	0.47111	0.81087	1.00000	0.09468							
	0.03914	0.00618	0.00224	0.00479	0.00000	0.01321						
H13	0.31392	0.44284	0.29227	1.00000	0.07670							

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

0.06459 0.00537 0.00147 0.00561 0.00000 0.01079

H14 0.47533 0.37934 0.24782 1.00000 0.05317
0.05373 0.00396 0.00190 0.00419 0.00000 0.00796

Final Structure Factor Calculation for romerite_0m in P -1

Total number of l.s. parameters = 225 Maximum vector length = 511 Memory required = 17673 / 22995

wR2 = 0.0747 before cycle 11 for 4719 data and 0 / 225 parameters

GooF = S = 1.094; Restrained GooF = 1.103 for 14 restraints

Weight = $1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0385 * P)^2 + 0.33 * P]$ where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

R1 = 0.0248 for 4346 $F_o > 4\sigma(F_o)$ and 0.0276 for all 4719 data

wR2 = 0.0747, GooF = S = 1.094, Restrained GooF = 1.103 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 18.50 for non-hydrogen and 14.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0301	0.0236	0.0204	Fe1
0.0184	0.0152	0.0132	Fe2
0.0216	0.0178	0.0144	S1
0.0190	0.0176	0.0118	S2
0.0389	0.0258	0.0141	O1
0.0659	0.0284	0.0167	O2
0.0363	0.0256	0.0177	O3
0.0725	0.0277	0.0171	O4
0.0474	0.0302	0.0146	O5
0.0441	0.0268	0.0151	O6
0.0521	0.0234	0.0183	O7
0.0401	0.0225	0.0136	O8
0.0910	0.0312	0.0242	OW1
0.0690	0.0289	0.0234	OW2
0.1125	0.0214	0.0206	OW3
0.0370	0.0217	0.0165	OW4
0.0338	0.0217	0.0140	OW5
0.0447	0.0217	0.0158	OW6
0.0481	0.0208	0.0152	OW7

Bond lengths and angles

Fe1 - Distance Angles

OW3_\$11	2.0812 (0.0014)						
OW3_\$45	2.0812 (0.0014)	180.00 (0.10)					
OW2_\$21	2.1176 (0.0013)	89.00 (0.07)	91.00 (0.07)				
OW2	2.1176 (0.0013)	91.00 (0.07)	89.00 (0.07)	180.00 (0.08)			
OW1_\$5	2.1249 (0.0015)	87.77 (0.07)	92.23 (0.07)	86.70 (0.07)	93.30 (0.07)		
OW1_\$23	2.1249 (0.0015)	92.23 (0.07)	87.77 (0.07)	93.30 (0.07)	86.70 (0.07)	180.00 (0.14)	
O4	3.9491 (0.0014)	102.83 (0.06)	77.17 (0.06)	136.93 (0.05)	43.07 (0.05)	53.24 (0.06)	126.76 (0.06)
O4_\$21	3.9491 (0.0014)	77.17 (0.06)	102.83 (0.06)	43.07 (0.05)	136.93 (0.05)	126.76 (0.06)	53.24 (0.06)
O4_\$22	4.0309 (0.0014)	118.41 (0.05)	61.59 (0.05)	65.94 (0.04)	114.06 (0.04)	38.90 (0.04)	141.10 (0.04)
O4_\$7	4.0309 (0.0014)	61.59 (0.05)	118.41 (0.05)	114.06 (0.04)	65.94 (0.04)	141.10 (0.04)	38.90 (0.04)
O3_\$13	4.0843 (0.0012)	143.09 (0.04)	36.91 (0.04)	119.42 (0.05)	60.58 (0.05)	114.94 (0.06)	65.06 (0.06)
O3_\$14	4.0843 (0.0012)	36.91 (0.04)	143.09 (0.04)	60.58 (0.05)	119.42 (0.05)	65.06 (0.06)	114.94 (0.06)
Fe1 -	OW3_\$11	OW3_\$45	OW2_\$21	OW2	OW1_\$5	OW1_\$23	O4

Fe2 - Distance Angles

O5	1.9361 (0.0011)						
O1	1.9480 (0.0011)	89.33 (0.05)					
OW7	2.0087 (0.0011)	96.19 (0.06)	93.49 (0.05)				
OW6	2.0307 (0.0011)	94.92 (0.05)	175.75 (0.05)	86.34 (0.05)			
OW4	2.0337 (0.0011)	90.75 (0.05)	89.07 (0.05)	172.63 (0.05)	90.60 (0.05)		
OW5	2.0343 (0.0010)	176.12 (0.05)	91.48 (0.05)	87.55 (0.05)	84.27 (0.05)	85.47 (0.05)	
O6_\$3	3.6691 (0.0013)	36.41 (0.04)	122.18 (0.04)	107.12 (0.04)	61.82 (0.04)	77.16 (0.04)	141.20 (0.04)
O2	3.6824 (0.0014)	87.65 (0.04)	36.31 (0.04)	57.70 (0.04)	143.98 (0.04)	125.34 (0.04)	95.25 (0.04)
O3	3.8096 (0.0012)	58.21 (0.04)	33.25 (0.04)	85.72 (0.04)	150.83 (0.04)	100.11 (0.04)	123.32 (0.04)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

O7	3.8883 (0.0014)	29.52 (0.04)	109.26 (0.04)	73.72 (0.04)	74.78 (0.04)	111.92 (0.04)	152.50 (0.04)	37.01 (0.03)
O2_\$3	3.9370 (0.0012)	52.62 (0.05)	84.97 (0.04)	148.74 (0.04)	97.38 (0.05)	38.39 (0.04)	123.68 (0.04)	50.50 (0.03)
O8_\$20	3.9744 (0.0012)	107.66 (0.04)	120.61 (0.04)	137.62 (0.04)	57.74 (0.04)	36.58 (0.04)	68.70 (0.04)	76.99 (0.03)
Fe2 -	O5	O1	OW7	OW6	OW4	OW5	O6_\$3	
S1 -	Distance	Angles						
O4	1.4533 (0.0013)							
O2	1.4648 (0.0013)	112.52 (0.10)						
O3	1.4692 (0.0011)	110.60 (0.08)	108.65 (0.08)					
O1	1.4957 (0.0011)	106.29 (0.07)	108.78 (0.08)	109.95 (0.07)				
O5	3.5032 (0.0013)	142.23 (0.07)	102.98 (0.07)	67.49 (0.05)	47.69 (0.05)			
OW7	3.5424 (0.0012)	143.49 (0.06)	61.17 (0.06)	105.02 (0.05)	52.30 (0.05)	49.26 (0.03)		
OW3_\$12	3.5452 (0.0015)	78.34 (0.07)	50.01 (0.06)	89.02 (0.06)	156.48 (0.06)	137.41 (0.04)	110.48 (0.03)	
OW3_\$9	3.5505 (0.0016)	91.64 (0.08)	151.15 (0.07)	45.24 (0.06)	77.25 (0.06)	59.39 (0.03)	108.37 (0.03)	126.11 (0.05)
OW5_\$1	3.6449 (0.0011)	142.65 (0.06)	71.68 (0.06)	40.75 (0.05)	106.94 (0.05)	60.80 (0.03)	72.62 (0.03)	78.04 (0.04)
OW2	3.6620 (0.0016)	43.96 (0.06)	108.27 (0.07)	141.71 (0.06)	66.48 (0.05)	113.08 (0.03)	101.26 (0.03)	107.29 (0.04)
OW4_\$5	3.7719 (0.0012)	94.28 (0.07)	32.79 (0.06)	141.37 (0.05)	89.56 (0.05)	109.80 (0.03)	60.56 (0.03)	66.97 (0.03)
OW2_\$1	3.7742 (0.0015)	76.38 (0.06)	92.18 (0.06)	48.56 (0.05)	155.11 (0.06)	115.69 (0.03)	136.56 (0.03)	48.18 (0.04)
S1 -	O4	O2	O3	O1	O5	OW7	OW3_\$12	
S2 -	Distance	Angles						
O6_\$3	1.4543 (0.0011)							
O7	1.4631 (0.0012)	111.24 (0.07)						
O8_\$3	1.4637 (0.0011)	111.08 (0.07)	110.09 (0.07)					
O5	1.4939 (0.0011)	109.20 (0.07)	108.58 (0.08)	106.49 (0.07)				
O2_\$3	3.4302 (0.0015)	70.72 (0.06)	175.57 (0.06)	72.23 (0.05)	67.00 (0.06)			
OW6	3.5229 (0.0013)	67.16 (0.06)	93.03 (0.06)	154.80 (0.05)	54.61 (0.05)	84.07 (0.03)		
OW6_\$1	3.5890 (0.0012)	137.45 (0.05)	42.12 (0.05)	69.27 (0.05)	111.18 (0.06)	138.92 (0.03)	130.21 (0.04)	
OW5_\$4	3.6726 (0.0011)	71.46 (0.06)	125.77 (0.06)	39.64 (0.05)	121.75 (0.06)	58.46 (0.03)	131.33 (0.03)	97.68 (0.03)
OW6_\$10	3.6846 (0.0012)	40.24 (0.05)	80.36 (0.06)	100.10 (0.05)	146.33 (0.05)	103.11 (0.03)	93.37 (0.03)	97.22 (0.03)
OW4_\$1	3.7558 (0.0012)	142.92 (0.06)	87.75 (0.05)	32.24 (0.05)	93.11 (0.05)	92.80 (0.03)	146.11 (0.03)	46.26 (0.03)
OW7_\$9	3.7587 (0.0012)	82.34 (0.06)	33.93 (0.05)	140.16 (0.05)	103.52 (0.06)	145.21 (0.03)	64.98 (0.03)	75.83 (0.03)
O6_\$9	3.7971 (0.0012)	44.12 (0.07)	75.39 (0.05)	150.69 (0.05)	98.29 (0.05)	104.51 (0.03)	43.77 (0.03)	116.03 (0.03)
S2 -	O6_\$3	O7	O8_\$3	O5	O2_\$3	OW6	OW6_\$1	
O1 -	Distance	Angles						
S1	1.4957 (0.0011)							
Fe2	1.9480 (0.0011)	141.89 (0.07)						
O4	2.3598 (0.0016)	36.24 (0.04)	175.53 (0.08)					
O2	2.4069 (0.0017)	35.18 (0.04)	115.06 (0.07)	61.20 (0.06)				
O3	2.4280 (0.0016)	34.67 (0.04)	120.66 (0.06)	60.23 (0.05)	59.07 (0.05)			
O5	2.7303 (0.0016)	108.42 (0.06)	45.16 (0.04)	136.91 (0.06)	105.33 (0.06)	77.55 (0.05)		
OW4	2.7932 (0.0015)	156.79 (0.08)	46.72 (0.03)	137.09 (0.07)	161.69 (0.07)	124.45 (0.06)	61.54 (0.04)	
OW5	2.8526 (0.0016)	144.67 (0.07)	45.47 (0.03)	132.45 (0.06)	111.97 (0.06)	161.48 (0.06)	90.57 (0.04)	58.54 (0.04)
OW7	2.8819 (0.0017)	103.46 (0.06)	44.08 (0.03)	131.78 (0.07)	71.47 (0.05)	103.24 (0.05)	63.03 (0.05)	90.59 (0.05)
OW2	3.3579 (0.0019)	89.42 (0.05)	124.30 (0.05)	55.47 (0.05)	96.57 (0.06)	114.82 (0.05)	158.10 (0.06)	97.12 (0.05)
OW3_\$9	3.5354 (0.0020)	78.38 (0.05)	104.52 (0.05)	79.45 (0.06)	109.10 (0.06)	50.26 (0.05)	66.36 (0.05)	78.41 (0.04)
OW1	3.8455 (0.0022)	113.86 (0.06)	100.52 (0.05)	83.05 (0.05)	144.13 (0.06)	107.01 (0.06)	102.83 (0.05)	54.17 (0.04)
OW6	3.9760 (0.0016)	143.16 (0.06)	2.17 (0.02)	174.24 (0.07)	115.30 (0.06)	122.75 (0.05)	47.33 (0.04)	46.59 (0.03)
OW4_\$5	4.0470 (0.0017)	68.75 (0.05)	100.07 (0.05)	75.48 (0.05)	39.25 (0.04)	98.11 (0.05)	121.71 (0.05)	134.44 (0.05)
O3_\$7	4.1369 (0.0016)	134.28 (0.06)	78.71 (0.04)	101.36 (0.05)	125.44 (0.06)	157.87 (0.06)	117.28 (0.04)	59.37 (0.04)
S2	4.2093 (0.0012)	105.31 (0.05)	48.72 (0.03)	133.35 (0.05)	103.87 (0.05)	74.08 (0.04)	3.57 (0.03)	63.74 (0.03)
O2_\$3	4.2368 (0.0018)	119.20 (0.06)	67.77 (0.04)	116.66 (0.06)	142.89 (0.07)	86.92 (0.05)	48.23 (0.04)	37.93 (0.03)
O8_\$7	4.2498 (0.0016)	105.69 (0.06)	71.49 (0.04)	104.60 (0.06)	74.40 (0.05)	132.91 (0.05)	110.61 (0.05)	97.52 (0.04)
OW5_\$1	4.3244 (0.0016)	53.74 (0.04)	90.63 (0.04)	88.74 (0.05)	53.38 (0.04)	34.70 (0.04)	56.43 (0.04)	117.43 (0.04)
O4_\$13	4.5469 (0.0019)	77.60 (0.05)	136.86 (0.05)	47.02 (0.06)	108.06 (0.05)	80.68 (0.04)	121.82 (0.05)	90.14 (0.04)
O1 -	S1	Fe2	O4	O2	O3	O5	OW4	
O2 -	Distance	Angles						
S1	1.4648 (0.0013)							
O3	2.3834 (0.0017)	35.74 (0.04)						
O1	2.4069 (0.0017)	36.04 (0.04)	60.91 (0.05)					
O4	2.4267 (0.0021)	33.59 (0.05)	59.93 (0.05)	58.44 (0.05)				
OW4_\$5	2.6616 (0.0017)	129.86 (0.08)	165.44 (0.07)	105.86 (0.06)	108.90 (0.07)			
OW3_\$12	2.8353 (0.0020)	106.68 (0.08)	93.51 (0.06)	141.60 (0.07)	84.45 (0.07)	94.60 (0.06)		
OW7	3.1129 (0.0019)	94.48 (0.07)	97.88 (0.06)	61.38 (0.05)	119.15 (0.06)	79.11 (0.05)	156.39 (0.07)	
O5_\$5	3.1613 (0.0019)	172.83 (0.08)	137.10 (0.07)	147.19 (0.07)	149.57 (0.07)	57.30 (0.04)	71.05 (0.05)	86.66 (0.05)
O6	3.2538 (0.0020)	133.11 (0.09)	110.45 (0.07)	109.16 (0.06)	166.46 (0.07)	78.71 (0.05)	106.48 (0.06)	50.09 (0.04)
O8	3.2930 (0.0019)	129.83 (0.08)	94.12 (0.06)	136.35 (0.07)	141.25 (0.06)	100.13 (0.05)	67.82 (0.05)	90.70 (0.05)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

S2_\$5 3.4302 (0.0015) 148.29 (0.08) 114.99 (0.06) 133.69 (0.07) 164.88 (0.06) 78.20 (0.04) 81.63 (0.05) 74.83 (0.04)
 OW5_\$1 3.4750 (0.0018) 84.73 (0.06) 51.00 (0.04) 92.85 (0.05) 110.31 (0.06) 140.73 (0.06) 91.12 (0.06) 80.30 (0.05)
 Fe2 3.6824 (0.0014) 61.85 (0.05) 74.38 (0.04) 28.63 (0.03) 87.05 (0.05) 96.70 (0.04) 167.59 (0.05) 33.05 (0.03)
 OW1_\$5 3.7526 (0.0023) 88.62 (0.08) 115.97 (0.07) 94.01 (0.06) 57.06 (0.06) 56.06 (0.05) 70.77 (0.06) 121.17 (0.05)
 Fe2_\$5 3.9370 (0.0012) 158.03 (0.08) 166.19 (0.06) 130.44 (0.05) 130.81 (0.06) 28.33 (0.03) 80.22 (0.04) 83.98 (0.04)
 O5 4.0894 (0.0019) 56.59 (0.06) 52.33 (0.04) 40.08 (0.04) 89.49 (0.05) 122.33 (0.05) 142.37 (0.06) 45.67 (0.04)
 OW2_\$1 4.1001 (0.0020) 66.90 (0.05) 46.60 (0.04) 102.05 (0.05) 63.35 (0.05) 139.79 (0.06) 46.92 (0.04) 140.54 (0.05)
 OW1_\$13 4.1882 (0.0023) 64.51 (0.06) 70.64 (0.05) 95.98 (0.06) 38.09 (0.05) 106.92 (0.06) 46.36 (0.05) 157.21 (0.05)
 O1_\$5 4.2368 (0.0018) 144.33 (0.09) 149.34 (0.06) 142.89 (0.07) 110.78 (0.06) 40.17 (0.03) 55.84 (0.04) 111.03 (0.04)
 O8_\$7 4.2840 (0.0017) 104.95 (0.06) 133.17 (0.06) 72.84 (0.05) 102.34 (0.05) 35.84 (0.03) 129.86 (0.06) 50.29 (0.03)
 O2 - S1 O3 O1 O4 OW4_\$5 OW3_\$12 OW7

O3 - Distance Angles
 S1 1.4692 (0.0011)
 O2 2.3834 (0.0017) 35.61 (0.05)
 O4 2.4028 (0.0017) 34.48 (0.05) 60.93 (0.06)
 O1 2.4280 (0.0016) 35.38 (0.04) 60.03 (0.05) 58.48 (0.05)
 OW5_\$1 2.7075 (0.0016) 118.50 (0.07) 85.84 (0.06) 145.44 (0.07) 114.61 (0.06)
 OW3_\$9 2.7238 (0.0019) 112.24 (0.08) 145.99 (0.07) 98.00 (0.07) 86.47 (0.06) 115.92 (0.07)
 OW2_\$1 3.0106 (0.0019) 109.98 (0.07) 98.28 (0.06) 85.78 (0.06) 143.58 (0.06) 90.27 (0.05) 106.90 (0.06)
 O5 3.2389 (0.0018) 87.73 (0.06) 92.05 (0.05) 113.35 (0.05) 55.40 (0.04) 74.38 (0.05) 71.16 (0.05) 160.86 (0.05)
 OW2_\$13 3.5592 (0.0022) 99.82 (0.06) 125.25 (0.06) 66.67 (0.05) 104.48 (0.05) 139.26 (0.05) 53.90 (0.05) 62.33 (0.06)
 OW4_\$1 3.6252 (0.0017) 159.48 (0.07) 134.69 (0.06) 164.01 (0.06) 128.41 (0.05) 49.11 (0.03) 69.87 (0.06) 87.89 (0.04)
 OW1_\$1 3.7251 (0.0024) 146.82 (0.07) 159.21 (0.06) 113.39 (0.06) 136.62 (0.06) 94.16 (0.04) 50.92 (0.05) 60.94 (0.04)
 Fe2 3.8096 (0.0012) 57.25 (0.04) 68.57 (0.04) 84.49 (0.04) 26.09 (0.03) 92.32 (0.04) 83.96 (0.04) 166.35 (0.05)
 OW3_\$12 3.8142 (0.0019) 68.33 (0.05) 47.90 (0.05) 65.08 (0.06) 102.75 (0.05) 86.17 (0.05) 150.27 (0.07) 50.39 (0.04)
 O8_\$3 4.0665 (0.0017) 123.09 (0.06) 122.66 (0.06) 141.60 (0.06) 89.01 (0.05) 63.56 (0.04) 56.83 (0.05) 126.86 (0.04)
 OW1_\$13 4.0746 (0.0020) 68.67 (0.05) 75.87 (0.06) 40.25 (0.04) 98.54 (0.05) 126.81 (0.05) 106.05 (0.06) 45.54 (0.04)
 Fe1_\$4 4.0843 (0.0012) 119.92 (0.06) 153.38 (0.06) 92.49 (0.05) 106.38 (0.05) 120.59 (0.04) 27.31 (0.03) 79.85 (0.04)
 O1_\$1 4.1369 (0.0016) 145.10 (0.06) 110.98 (0.05) 137.95 (0.06) 157.87 (0.06) 43.28 (0.03) 102.41 (0.06) 53.25 (0.04)
 OW7 4.1720 (0.0017) 55.09 (0.05) 47.65 (0.05) 89.31 (0.05) 42.25 (0.04) 72.98 (0.04) 111.31 (0.05) 141.79 (0.05)
 O8 4.2016 (0.0017) 87.01 (0.05) 51.42 (0.04) 106.60 (0.06) 102.91 (0.05) 39.20 (0.03) 155.09 (0.06) 79.25 (0.05)
 Fe2_\$1 4.2135 (0.0012) 141.81 (0.06) 108.01 (0.05) 160.65 (0.06) 132.36 (0.05) 23.36 (0.02) 98.70 (0.06) 80.07 (0.04)
 O3 - S1 O2 O4 O1 OW5_\$1 OW3_\$9 OW2_\$1

O4 - Distance Angles
 S1 1.4533 (0.0013)
 O1 2.3598 (0.0016) 37.47 (0.04)
 O3 2.4028 (0.0017) 34.91 (0.05) 61.29 (0.05)
 O2 2.4267 (0.0021) 33.89 (0.05) 60.36 (0.05) 59.14 (0.05)
 OW1_\$13 2.7261 (0.0020) 127.85 (0.08) 165.14 (0.07) 105.03 (0.07) 108.60 (0.07)
 OW2 2.8037 (0.0020) 114.95 (0.07) 80.63 (0.05) 140.39 (0.07) 112.33 (0.07) 113.82 (0.06)
 OW1_\$5 3.1729 (0.0026) 114.22 (0.09) 111.56 (0.07) 140.43 (0.08) 83.01 (0.07) 74.68 (0.07) 61.79 (0.05)
 O4_\$13 3.4076 (0.0032) 129.25 (0.10) 102.55 (0.07) 110.02 (0.08) 162.28 (0.08) 87.28 (0.06) 65.89 (0.05) 109.48 (0.06)
 OW2_\$13 3.4159 (0.0023) 106.56 (0.08) 110.51 (0.07) 73.09 (0.05) 129.68 (0.06) 67.74 (0.06) 114.41 (0.06) 136.11 (0.05)
 OW3_\$12 3.5493 (0.0023) 78.02 (0.07) 112.33 (0.06) 77.05 (0.06) 52.67 (0.05) 55.94 (0.05) 131.69 (0.07) 70.41 (0.05)
 OW2_\$1 3.7112 (0.0020) 81.25 (0.06) 114.93 (0.06) 54.00 (0.05) 80.89 (0.05) 51.04 (0.05) 163.80 (0.07) 112.94 (0.05)
 OW3_\$9 3.8747 (0.0023) 66.34 (0.06) 63.77 (0.05) 44.12 (0.05) 99.06 (0.06) 111.41 (0.07) 110.67 (0.06) 172.24 (0.06)
 Fe1 3.9491 (0.0014) 126.71 (0.08) 103.03 (0.05) 161.60 (0.06) 105.69 (0.06) 89.29 (0.05) 31.05 (0.03) 32.45 (0.03)
 Fe1_\$1 4.0309 (0.0014) 98.76 (0.06) 136.23 (0.05) 81.52 (0.05) 81.66 (0.05) 29.31 (0.04) 137.76 (0.05) 82.01 (0.04)
 OW3_\$45 4.0343 (0.0025) 156.91 (0.08) 127.44 (0.06) 168.16 (0.07) 130.80 (0.07) 67.00 (0.05) 46.84 (0.04) 47.94 (0.04)
 OW4_\$5 4.1422 (0.0020) 65.24 (0.06) 71.05 (0.05) 96.10 (0.05) 37.44 (0.04) 106.79 (0.07) 80.29 (0.05) 49.10 (0.04)
 OW1 4.2616 (0.0023) 96.51 (0.07) 63.60 (0.05) 96.19 (0.06) 123.89 (0.06) 126.99 (0.05) 54.20 (0.05) 115.83 (0.06)
 Fe2 4.3045 (0.0012) 36.76 (0.04) 2.02 (0.04) 61.76 (0.04) 58.69 (0.04) 164.61 (0.06) 80.59 (0.04) 109.88 (0.05)
 S1_\$13 4.4712 (0.0016) 143.83 (0.08) 115.06 (0.06) 121.84 (0.06) 174.75 (0.06) 76.37 (0.05) 63.36 (0.05) 96.94 (0.04)
 O1_\$13 4.5469 (0.0019) 152.39 (0.09) 132.98 (0.06) 120.39 (0.06) 166.06 (0.06) 57.50 (0.05) 77.20 (0.05) 93.39 (0.04)
 O4 - S1 O1 O3 O2 OW1_\$13 OW2 OW1_\$5

O5 - Distance Angles
 S2 1.4939 (0.0011)
 Fe2 1.9361 (0.0011) 144.56 (0.08)
 O8_\$3 2.3698 (0.0015) 36.31 (0.04) 169.56 (0.08)
 O7 2.4012 (0.0018) 35.28 (0.05) 127.07 (0.07) 60.37 (0.05)
 O6_\$3 2.4033 (0.0017) 34.85 (0.04) 115.03 (0.06) 60.53 (0.05) 60.15 (0.05)
 O1 2.7303 (0.0016) 169.90 (0.08) 45.51 (0.03) 134.19 (0.07) 144.62 (0.07) 152.48 (0.07)
 OW4 2.8262 (0.0017) 125.45 (0.07) 46.02 (0.04) 123.57 (0.07) 147.19 (0.07) 92.18 (0.06) 60.33 (0.04)
 OW6 2.9234 (0.0017) 100.77 (0.06) 43.80 (0.03) 134.56 (0.06) 93.20 (0.06) 74.42 (0.05) 89.31 (0.04) 60.30 (0.04)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

OW7 2.9363 (0.0018) 124.52 (0.08) 42.85 (0.04) 147.49 (0.07) 91.58 (0.06) 121.80 (0.06) 61.01 (0.04) 88.84 (0.04)
O2_\$3 3.1613 (0.0019) 87.21 (0.06) 98.25 (0.06) 71.45 (0.05) 122.49 (0.06) 70.06 (0.05) 91.66 (0.05) 52.42 (0.04)
O3 3.2389 (0.0018) 123.10 (0.06) 91.25 (0.05) 91.60 (0.05) 113.63 (0.06) 151.40 (0.06) 47.05 (0.04) 99.09 (0.05)
OW3_\$9 3.4947 (0.0020) 104.01 (0.07) 106.24 (0.06) 68.78 (0.06) 125.31 (0.06) 110.46 (0.06) 67.94 (0.05) 78.71 (0.05)
S1 3.5032 (0.0012) 146.97 (0.07) 66.52 (0.03) 116.20 (0.05) 127.08 (0.06) 170.66 (0.06) 23.90 (0.03) 82.63 (0.04)
OW5_\$1 3.6190 (0.0018) 88.08 (0.05) 114.60 (0.05) 74.26 (0.04) 67.94 (0.05) 122.74 (0.05) 84.62 (0.04) 143.98 (0.05)
OW5 3.9682 (0.0015) 144.14 (0.07) 1.99 (0.03) 167.59 (0.06) 128.17 (0.06) 113.85 (0.05) 45.96 (0.03) 44.08 (0.03)
O2 4.0894 (0.0019) 140.41 (0.07) 64.12 (0.04) 122.24 (0.05) 110.80 (0.06) 168.91 (0.06) 34.59 (0.04) 94.09 (0.04)
OW4_\$1 4.1167 (0.0016) 65.64 (0.05) 148.49 (0.05) 36.85 (0.04) 69.58 (0.04) 96.42 (0.05) 104.35 (0.05) 135.81 (0.06)
O6_\$9 4.2763 (0.0017) 61.48 (0.05) 83.10 (0.04) 96.66 (0.05) 59.91 (0.04) 41.23 (0.05) 128.55 (0.05) 87.87 (0.04)
OW7_\$3 4.3056 (0.0018) 67.59 (0.05) 91.14 (0.05) 80.49 (0.05) 94.35 (0.05) 34.60 (0.04) 118.21 (0.05) 58.04 (0.04)
OW7_\$9 4.3572 (0.0019) 57.00 (0.05) 95.49 (0.05) 90.32 (0.05) 32.70 (0.04) 61.56 (0.04) 129.32 (0.05) 120.50 (0.05)
O5 - S2 Fe2 O8_\$3 O7 O6_\$3 O1 OW4

O6 - Distance Angles
S2_\$5 1.4543 (0.0011)
O5_\$5 2.4033 (0.0017) 35.95 (0.04)
O8 2.4060 (0.0016) 34.59 (0.04) 59.04 (0.05)
O7_\$5 2.4077 (0.0017) 34.50 (0.04) 59.88 (0.05) 59.78 (0.05)
OW7 2.6981 (0.0016) 145.56 (0.07) 115.01 (0.06) 126.46 (0.06) 170.00 (0.07)
OW6_\$9 2.7404 (0.0016) 119.72 (0.07) 152.50 (0.07) 109.09 (0.06) 92.62 (0.06) 92.13 (0.05)
O6_\$12 2.9334 (0.0025) 115.69 (0.09) 106.08 (0.07) 147.16 (0.08) 87.38 (0.06) 86.02 (0.05) 69.75 (0.05)
OW6_\$5 3.2479 (0.0019) 88.47 (0.06) 60.12 (0.04) 118.87 (0.05) 85.42 (0.05) 84.61 (0.05) 122.08 (0.05) 52.33 (0.05)
O2 3.2538 (0.0020) 84.32 (0.06) 65.97 (0.05) 69.31 (0.05) 118.72 (0.05) 62.24 (0.04) 136.70 (0.06) 135.09 (0.07)
OW5_\$1 3.4937 (0.0017) 85.30 (0.06) 102.07 (0.05) 50.72 (0.04) 103.43 (0.05) 85.85 (0.05) 83.36 (0.05) 151.54 (0.07)
Fe2_\$5 3.6691 (0.0013) 62.77 (0.05) 28.56 (0.03) 87.20 (0.04) 76.45 (0.05) 95.44 (0.05) 152.68 (0.05) 84.61 (0.05)
O7_\$9 3.7089 (0.0016) 151.38 (0.08) 123.01 (0.06) 172.41 (0.06) 127.81 (0.05) 46.04 (0.03) 72.33 (0.04) 40.43 (0.04)
OW4_\$5 3.7790 (0.0017) 83.32 (0.05) 48.36 (0.04) 92.97 (0.05) 106.22 (0.05) 67.15 (0.04) 156.34 (0.05) 96.44 (0.06)
S2_\$9 3.7971 (0.0012) 135.88 (0.07) 121.60 (0.05) 164.66 (0.06) 106.28 (0.05) 68.32 (0.03) 62.79 (0.03) 20.19 (0.03)
OW7_\$12 3.8453 (0.0017) 75.64 (0.05) 85.11 (0.05) 102.94 (0.05) 43.46 (0.04) 130.45 (0.04) 73.13 (0.04) 44.43 (0.04)
O7_\$15 3.9700 (0.0018) 79.03 (0.05) 114.84 (0.05) 68.42 (0.04) 61.73 (0.06) 126.66 (0.05) 42.51 (0.03) 97.52 (0.05)
O5_\$9 4.2763 (0.0017) 138.80 (0.07) 138.77 (0.05) 149.93 (0.05) 104.52 (0.05) 73.43 (0.04) 42.61 (0.03) 32.69 (0.04)
S1 4.3872 (0.0013) 94.94 (0.05) 79.91 (0.05) 73.86 (0.04) 129.28 (0.05) 53.81 (0.03) 122.77 (0.05) 135.84 (0.06)
Fe2_\$9 4.4772 (0.0012) 131.23 (0.06) 154.32 (0.06) 126.19 (0.05) 99.33 (0.05) 82.92 (0.04) 17.28 (0.03) 54.67 (0.04)
O7 4.4894 (0.0019) 132.53 (0.07) 149.88 (0.06) 99.42 (0.05) 130.56 (0.06) 58.50 (0.04) 49.39 (0.04) 102.79 (0.05)
O6 - S2_\$5 O5_\$5 O8 O7_\$5 OW7 OW6_\$9 O6_\$12

O7 - Distance Angles
S2 1.4631 (0.0012)
O8_\$3 2.3988 (0.0016) 34.96 (0.04)
O5 2.4012 (0.0018) 36.14 (0.05) 59.17 (0.05)
O6_\$3 2.4077 (0.0017) 34.26 (0.04) 60.07 (0.05) 59.97 (0.05)
OW7_\$9 2.6725 (0.0017) 128.28 (0.07) 157.23 (0.07) 118.27 (0.06) 98.25 (0.06)
OW6_\$1 2.6892 (0.0016) 116.48 (0.07) 82.51 (0.05) 117.63 (0.06) 138.22 (0.07) 114.80 (0.06)
OW6_\$9 3.4128 (0.0019) 149.22 (0.08) 150.37 (0.06) 113.26 (0.06) 144.95 (0.06) 52.31 (0.04) 76.64 (0.05)
OW5_\$1 3.5121 (0.0018) 92.74 (0.06) 76.17 (0.05) 72.74 (0.05) 126.88 (0.05) 126.03 (0.05) 50.05 (0.04) 74.32 (0.04)
O7_\$16 3.5362 (0.0029) 95.73 (0.07) 77.28 (0.05) 131.64 (0.07) 81.42 (0.06) 93.51 (0.06) 72.16 (0.05) 115.02 (0.05)
O6_\$9 3.7089 (0.0016) 82.17 (0.05) 112.27 (0.05) 86.02 (0.05) 52.19 (0.05) 46.61 (0.04) 156.34 (0.05) 94.66 (0.04)

OW6_\$10 3.7297 (0.0018) 76.89 (0.06) 83.41 (0.05) 107.19 (0.05) 47.22 (0.04) 75.85 (0.05) 115.51 (0.05) 124.59 (0.05)
O8_\$15 3.8110 (0.0018) 127.48 (0.07) 115.16 (0.06) 159.91 (0.06) 100.11 (0.05) 58.43 (0.04) 78.33 (0.04) 81.11 (0.04)
OW7 3.8439 (0.0020) 84.43 (0.06) 107.17 (0.05) 49.78 (0.04) 93.91 (0.05) 79.44 (0.05) 115.86 (0.05) 65.01 (0.04)
OW6 3.8854 (0.0017) 64.88 (0.05) 99.37 (0.05) 48.70 (0.04) 56.44 (0.05) 70.60 (0.04) 157.38 (0.07) 92.29 (0.04)
Fe2 3.8883 (0.0014) 54.76 (0.05) 82.35 (0.04) 23.41 (0.03) 66.54 (0.04) 95.77 (0.05) 129.87 (0.05) 95.01 (0.04)
S2_\$16 3.9596 (0.0014) 117.30 (0.07) 96.10 (0.05) 153.10 (0.06) 99.91 (0.05) 79.97 (0.04) 64.00 (0.04) 93.46 (0.03)
O6_\$15 3.9700 (0.0018) 126.17 (0.07) 96.11 (0.05) 153.56 (0.06) 118.27 (0.06) 88.14 (0.05) 43.52 (0.03) 83.12 (0.04)
OW4_\$1 3.9768 (0.0017) 70.68 (0.05) 39.98 (0.04) 75.96 (0.05) 100.00 (0.05) 161.02 (0.05) 46.59 (0.04) 111.88 (0.04)
OW5_\$9 4.1044 (0.0017) 164.93 (0.07) 147.35 (0.06) 152.40 (0.06) 130.98 (0.06) 42.54 (0.03) 72.67 (0.04) 41.27 (0.03)
Fe2_\$9 4.1269 (0.0012) 148.71 (0.06) 175.95 (0.06) 124.74 (0.05) 122.11 (0.05) 24.08 (0.03) 94.25 (0.04) 29.34 (0.02)
O7 - S2 O8_\$3 O5 O6_\$3 OW7_\$9 OW6_\$1 OW6_\$9

O8 - Distance Angles
S2_\$5 1.4637 (0.0011)
O5_\$5 2.3698 (0.0015) 37.19 (0.04)
O7_\$5 2.3988 (0.0016) 34.95 (0.04) 60.47 (0.05)
O6 2.4060 (0.0016) 34.33 (0.04) 60.42 (0.05) 60.15 (0.05)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

OW4_\$6 2.6362 (0.0015) 130.52 (0.07) 110.53 (0.06) 104.24 (0.06) 164.07 (0.06)
OW5_\$1 2.7113 (0.0015) 120.22 (0.07) 131.57 (0.06) 132.61 (0.06) 85.89 (0.05) 108.78 (0.05)
O2 3.2930 (0.0019) 82.73 (0.05) 65.53 (0.05) 117.59 (0.05) 67.57 (0.05) 122.54 (0.06) 69.96 (0.04)
OW7_\$1 3.3169 (0.0017) 128.09 (0.07) 164.64 (0.06) 104.74 (0.06) 109.86 (0.05) 75.74 (0.04) 54.17 (0.03) 123.86 (0.04)
OW6_\$6 3.3623 (0.0017) 86.70 (0.06) 97.45 (0.05) 52.47 (0.04) 110.22 (0.05) 56.02 (0.04) 128.05 (0.05) 161.99 (0.05)
OW3_\$12 3.4401 (0.0023) 107.31 (0.06) 71.26 (0.05) 127.69 (0.06) 112.14 (0.06) 73.94 (0.05) 94.04 (0.05) 49.75 (0.04)
OW5_\$6 3.7498 (0.0016) 83.53 (0.05) 68.27 (0.04) 65.43 (0.04) 117.86 (0.05) 47.37 (0.03) 156.15 (0.05) 119.22 (0.04)
O7_\$15 3.8110 (0.0018) 84.92 (0.06) 121.42 (0.05) 64.84 (0.06) 75.63 (0.05) 101.39 (0.05) 75.92 (0.04) 130.69 (0.05)
Fe2_\$6 3.9744 (0.0012) 106.03 (0.05) 98.44 (0.05) 76.94 (0.04) 137.06 (0.05) 27.37 (0.03) 128.75 (0.04) 141.12 (0.05)
O3_\$5 4.0665 (0.0017) 86.77 (0.05) 52.77 (0.04) 90.59 (0.05) 112.89 (0.05) 61.15 (0.04) 135.12 (0.05) 80.02 (0.04)
Fe2_\$1 4.0741 (0.0011) 135.07 (0.06) 157.74 (0.05) 127.79 (0.05) 103.67 (0.05) 88.35 (0.04) 26.27 (0.02) 94.71 (0.03)
OW6_\$9 4.1965 (0.0016) 59.81 (0.05) 95.03 (0.05) 61.99 (0.05) 38.11 (0.04) 140.16 (0.05) 70.86 (0.04) 95.44 (0.04)
O3 4.2016 (0.0017) 111.76 (0.06) 99.96 (0.05) 144.87 (0.05) 85.02 (0.05) 110.19 (0.05) 39.13 (0.03) 34.46 (0.03)
O1_\$1 4.2498 (0.0016) 161.05 (0.06) 152.56 (0.06) 146.83 (0.06) 127.12 (0.05) 67.34 (0.04) 41.44 (0.03) 91.95 (0.04)
O2_\$1 4.2840 (0.0017) 160.61 (0.06) 144.62 (0.06) 125.83 (0.05) 154.92 (0.06) 36.24 (0.03) 73.40 (0.04) 116.12 (0.05)
Fe2_\$5 4.2882 (0.0011) 38.40 (0.04) 4.69 (0.04) 63.98 (0.04) 58.71 (0.04) 113.31 (0.04) 127.03 (0.04) 60.91 (0.03)
O8 - S2_\$5 O5_\$5 O7_\$5 O6 OW4_\$6 OW5_\$1 O2

OW1 - Distance Angles

Fe1_\$3 2.1249 (0.0015)
O4_\$13 2.7261 (0.0020) 111.80 (0.07)
OW2_\$23 2.9123 (0.0022) 46.55 (0.04) 82.25 (0.06)
OW3_\$8 2.9158 (0.0024) 45.50 (0.05) 142.60 (0.08) 60.66 (0.06)
OW3_\$48 3.0317 (0.0025) 43.31 (0.05) 75.91 (0.06) 60.47 (0.06) 88.81 (0.06)
OW2_\$3 3.0850 (0.0023) 43.26 (0.04) 129.70 (0.08) 89.80 (0.05) 59.80 (0.05) 57.52 (0.05)
OW4 3.1644 (0.0021) 117.00 (0.06) 130.02 (0.07) 125.26 (0.08) 75.08 (0.06) 152.13 (0.07) 94.62 (0.05)
O4_\$3 3.1729 (0.0026) 94.31 (0.07) 105.32 (0.07) 138.07 (0.08) 105.70 (0.06) 81.08 (0.07) 53.21 (0.05) 81.63 (0.05)
OW2 3.4704 (0.0025) 109.20 (0.07) 65.63 (0.06) 64.36 (0.07) 92.00 (0.07) 115.31 (0.06) 149.49 (0.08) 88.29 (0.06)
OW1_\$26 3.5957 (0.0041) 110.35 (0.10) 58.33 (0.05) 123.66 (0.08) 147.26 (0.10) 71.25 (0.07) 87.47 (0.08) 111.04 (0.07)
O3_\$7 3.7251 (0.0024) 83.80 (0.06) 114.16 (0.07) 63.47 (0.06) 46.48 (0.05) 120.72 (0.07) 105.83 (0.06) 62.88 (0.05)
O2_\$3 3.7526 (0.0023) 120.40 (0.07) 115.45 (0.06) 162.28 (0.06) 101.75 (0.06) 120.90 (0.08) 78.34 (0.05) 44.25 (0.04)
S1_\$13 3.7955 (0.0016) 94.35 (0.05) 17.60 (0.03) 66.99 (0.04) 127.50 (0.07) 61.36 (0.04) 118.26 (0.06) 146.02 (0.06)
O1 3.8455 (0.0021) 149.70 (0.09) 85.77 (0.05) 116.85 (0.08) 105.75 (0.07) 161.66 (0.06) 139.72 (0.06) 45.69 (0.03)
OW3_\$9 3.8874 (0.0028) 152.77 (0.09) 72.80 (0.05) 153.78 (0.06) 142.58 (0.08) 118.85 (0.07) 112.21 (0.07) 69.06 (0.04)
S1_\$3 3.9954 (0.0019) 103.94 (0.06) 115.66 (0.07) 150.49 (0.06) 100.29 (0.06) 99.55 (0.07) 60.68 (0.04) 62.31 (0.04)
O3_\$13 4.0746 (0.0020) 83.53 (0.05) 34.72 (0.04) 47.55 (0.04) 108.00 (0.06) 62.92 (0.04) 118.81 (0.06) 143.52 (0.07)
O2_\$13 4.1882 (0.0023) 81.09 (0.05) 33.31 (0.04) 67.81 (0.05) 122.66 (0.06) 42.60 (0.04) 98.23 (0.06) 161.81 (0.05)
OW1_\$25 4.2497 (0.0031) 0.00 (0.05) 111.80 (0.07) 46.55 (0.04) 45.50 (0.05) 43.31 (0.05) 43.26 (0.04) 117.00 (0.06)
O4 4.2616 (0.0023) 148.32 (0.08) 53.01 (0.05) 101.77 (0.06) 126.44 (0.07) 128.43 (0.05) 168.42 (0.06) 79.00 (0.04)
H1 0.8793 (0.0181) 114.80 (2.45) 12.48 (2.46) 92.28 (2.47) 152.84 (2.48) 74.46 (2.43) 122.70 (2.43) 128.17 (2.45)
H2 0.9129 (0.0199) 111.21 (4.32) 113.24 (4.35) 157.67 (4.34) 103.71 (4.34) 106.21 (4.26) 67.99 (4.32) 57.67 (4.25)
OW1 - Fe1_\$3 O4_\$13 OW2_\$23 OW3_\$8 OW3_\$48 OW2_\$3 OW4

OW2 - Distance Angles

Fe1 2.1176 (0.0013)
O4 2.8037 (0.0020) 105.88 (0.06)
OW1_\$23 2.9123 (0.0022) 46.75 (0.04) 147.75 (0.07)
OW3_\$45 2.9431 (0.0022) 44.99 (0.04) 89.14 (0.06) 59.73 (0.06)
OW3_\$11 2.9949 (0.0022) 44.01 (0.04) 113.69 (0.08) 61.74 (0.06) 89.01 (0.05)
O3_\$7 3.0106 (0.0019) 116.14 (0.06) 124.67 (0.06) 86.92 (0.05) 146.17 (0.07) 78.86 (0.05)
OW1_\$5 3.0850 (0.0023) 43.44 (0.04) 65.00 (0.06) 90.20 (0.05) 60.33 (0.05) 57.29 (0.06) 130.97 (0.07)
O1 3.3579 (0.0019) 132.49 (0.07) 43.90 (0.04) 164.70 (0.07) 133.01 (0.07) 106.55 (0.07) 80.82 (0.05) 90.96 (0.06)
O4_\$13 3.4159 (0.0023) 119.65 (0.06) 65.59 (0.06) 109.39 (0.07) 74.67 (0.05) 163.61 (0.06) 115.61 (0.06) 111.44 (0.06)
OW2_\$23 3.4320 (0.0035) 110.74 (0.08) 128.83 (0.08) 65.73 (0.06) 92.30 (0.07) 117.47 (0.07) 66.70 (0.05) 150.94 (0.08)
OW1 3.4704 (0.0025) 157.69 (0.08) 84.86 (0.05) 115.64 (0.07) 117.56 (0.07) 148.60 (0.06) 69.75 (0.05) 149.49 (0.08)
O3_\$13 3.5592 (0.0022) 88.21 (0.05) 97.09 (0.06) 69.46 (0.06) 48.39 (0.04) 127.47 (0.06) 117.67 (0.06) 106.76 (0.05)
S1 3.6620 (0.0016) 115.49 (0.06) 21.09 (0.03) 162.24 (0.06) 109.24 (0.06) 106.55 (0.07) 104.49 (0.05) 72.05 (0.05)
O4_\$7 3.7112 (0.0020) 82.66 (0.05) 163.80 (0.07) 46.71 (0.04) 106.29 (0.06) 62.85 (0.05) 40.22 (0.03) 118.16 (0.06)
S1_\$7 3.7742 (0.0015) 95.08 (0.05) 141.43 (0.06) 67.76 (0.04) 127.34 (0.06) 61.91 (0.04) 21.46 (0.02) 118.61 (0.06)
OW5 4.0585 (0.0020) 121.45 (0.06) 86.12 (0.05) 121.07 (0.06) 163.25 (0.06) 78.27 (0.05) 41.84 (0.03) 103.24 (0.06)
S1_\$13 4.0756 (0.0018) 102.48 (0.05) 78.70 (0.05) 90.25 (0.06) 58.13 (0.04) 145.55 (0.06) 121.92 (0.05) 107.02 (0.05)
O2_\$7 4.1001 (0.0020) 83.40 (0.05) 130.12 (0.07) 71.06 (0.05) 124.73 (0.06) 43.75 (0.04) 35.12 (0.03) 98.55 (0.06)
OW2_\$21 4.2352 (0.0026) 0.00 (0.04) 105.88 (0.06) 46.75 (0.04) 44.99 (0.04) 44.01 (0.04) 116.14 (0.06) 43.44 (0.04)
O2 4.3496 (0.0023) 100.21 (0.06) 31.07 (0.04) 145.51 (0.07) 106.74 (0.06) 88.13 (0.06) 104.31 (0.05) 57.66 (0.04)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

H3 0.9146 (0.0187) 112.47 (2.57) 10.47 (2.54) 148.48 (2.58) 88.79 (2.58) 124.14 (2.55) 124.15 (2.58) 73.74 (2.56)
H4 0.8975 (0.0185) 130.56 (2.48) 116.32 (2.55) 95.92 (2.56) 150.34 (2.57) 93.76 (2.43) 15.07 (2.44) 142.68 (2.46)
OW2 - Fe1 O4 OW1_\$23 OW3_\$45 OW3_\$11 O3_\$7 OW1_\$5

OW3 - Distance Angles

Fe1_\$2 2.0812 (0.0014)
O3_\$9 2.7238 (0.0019) 115.78 (0.06)
O2_\$12 2.8353 (0.0020) 125.96 (0.07) 118.12 (0.06)
OW1_\$8 2.9158 (0.0024) 46.74 (0.05) 82.61 (0.06) 145.03 (0.09)
OW2_\$2 2.9431 (0.0022) 46.00 (0.04) 77.71 (0.06) 147.37 (0.09) 59.61 (0.05)
OW2_\$11 2.9949 (0.0022) 44.99 (0.04) 144.46 (0.08) 89.33 (0.05) 62.91 (0.06) 90.99 (0.05)
OW1_\$18 3.0317 (0.0025) 44.46 (0.05) 136.13 (0.08) 91.04 (0.06) 91.19 (0.06) 62.15 (0.06) 57.79 (0.06)
O8_\$12 3.4401 (0.0023) 130.84 (0.09) 81.66 (0.05) 62.43 (0.05) 96.45 (0.07) 150.00 (0.07) 93.32 (0.06) 142.18 (0.06)
O5_\$9 3.4947 (0.0020) 169.06 (0.10) 61.30 (0.04) 58.83 (0.04) 123.04 (0.08) 136.63 (0.06) 130.55 (0.07) 145.45 (0.07)
O1_\$9 3.5354 (0.0020) 140.40 (0.08) 43.27 (0.04) 82.58 (0.05) 125.31 (0.06) 94.75 (0.06) 171.68 (0.06) 120.12 (0.08)
S1_\$12 3.5452 (0.0015) 102.70 (0.05) 141.03 (0.06) 23.32 (0.03) 132.04 (0.07) 131.33 (0.07) 69.91 (0.04) 70.00 (0.04)
O4_\$12 3.5493 (0.0023) 87.36 (0.05) 147.04 (0.08) 42.88 (0.04) 128.90 (0.07) 107.93 (0.07) 68.49 (0.05) 48.15 (0.04)
S1_\$9 3.5505 (0.0016) 122.26 (0.06) 22.52 (0.03) 106.52 (0.05) 101.39 (0.06) 77.12 (0.05) 163.93 (0.06) 122.89 (0.08)
OW4_\$8 3.7101 (0.0025) 99.46 (0.07) 66.55 (0.05) 104.67 (0.07) 55.50 (0.05) 107.89 (0.06) 85.79 (0.06) 140.38 (0.07)
O3_\$12 3.8142 (0.0019) 91.04 (0.05) 150.27 (0.07) 38.59 (0.04) 110.28 (0.07) 132.01 (0.06) 50.75 (0.04) 72.03 (0.05)
O4_\$9 3.8747 (0.0023) 104.23 (0.06) 37.89 (0.04) 115.44 (0.06) 98.25 (0.06) 58.23 (0.05) 149.20 (0.06) 101.51 (0.07)
OW1_\$9 3.8874 (0.0028) 101.82 (0.08) 99.83 (0.07) 65.71 (0.05) 142.58 (0.08) 84.21 (0.06) 112.57 (0.07) 61.15 (0.07)
O4_\$2 4.0343 (0.0025) 72.64 (0.06) 88.17 (0.06) 105.18 (0.07) 103.21 (0.06) 44.02 (0.05) 106.97 (0.06) 50.98 (0.06)
OW4_\$9 4.0416 (0.0020) 147.39 (0.09) 83.78 (0.05) 41.03 (0.04) 164.90 (0.07) 123.36 (0.07) 129.08 (0.05) 103.18 (0.06)
S2_\$9 4.1198 (0.0017) 150.67 (0.09) 73.47 (0.04) 55.46 (0.04) 112.51 (0.07) 150.99 (0.06) 110.63 (0.06) 145.97 (0.05)
H5 0.8545 (0.0172) 119.86 (2.02) 5.32 (1.99) 114.19 (2.01) 84.19 (2.05) 82.90 (1.99) 144.42 (2.07) 141.34 (2.01)
H6 0.8895 (0.0181) 125.23 (2.31) 118.97 (2.31) 4.72 (2.37) 140.54 (2.37) 151.16 (2.39) 86.62 (2.32) 92.84 (2.34)
OW3 - Fe1_\$2 O3_\$9 O2_\$12 OW1_\$8 OW2_\$2 OW2_\$11 OW1_\$18

OW4 - Distance Angles

Fe2 2.0337 (0.0011)
O8_\$20 2.6362 (0.0015) 116.06 (0.06)
O2_\$3 2.6616 (0.0017) 113.29 (0.06) 107.92 (0.05)
OW5 2.7608 (0.0015) 47.27 (0.03) 87.99 (0.05) 160.05 (0.06)
O1 2.7932 (0.0015) 44.21 (0.03) 149.77 (0.06) 101.89 (0.05) 61.81 (0.04)
O5 2.8262 (0.0017) 43.24 (0.03) 128.50 (0.06) 70.28 (0.05) 90.50 (0.05) 58.14 (0.04)
OW6 2.8891 (0.0017) 44.66 (0.03) 74.81 (0.05) 113.97 (0.06) 57.67 (0.04) 88.79 (0.05) 61.52 (0.04)
OW1 3.1644 (0.0021) 123.84 (0.06) 109.70 (0.05) 79.69 (0.06) 106.74 (0.06) 80.14 (0.05) 119.86 (0.05) 164.14 (0.06)
O3_\$7 3.6252 (0.0017) 91.85 (0.04) 79.28 (0.04) 145.25 (0.06) 47.85 (0.03) 79.10 (0.04) 132.31 (0.05) 100.77 (0.04)
OW7_\$3 3.6936 (0.0018) 108.80 (0.05) 60.50 (0.04) 55.85 (0.04) 128.36 (0.05) 139.38 (0.05) 81.48 (0.04) 74.21 (0.04)
OW3_\$8 3.7101 (0.0025) 135.39 (0.05) 63.00 (0.04) 108.27 (0.05) 89.47 (0.04) 112.13 (0.05) 168.49 (0.05) 127.26 (0.05)
S2_\$7 3.7558 (0.0012) 100.97 (0.04) 17.23 (0.03) 123.84 (0.05) 70.97 (0.03) 132.76 (0.04) 123.72 (0.05) 63.83 (0.03)
S1_\$3 3.7719 (0.0012) 130.57 (0.05) 97.39 (0.04) 17.34 (0.03) 174.30 (0.05) 112.75 (0.04) 87.62 (0.04) 125.55 (0.04)
O6_\$3 3.7790 (0.0017) 71.20 (0.04) 94.20 (0.05) 57.60 (0.05) 110.57 (0.05) 97.59 (0.04) 39.46 (0.03) 56.42 (0.04)
S2 3.8881 (0.0013) 57.23 (0.03) 114.94 (0.05) 59.72 (0.04) 103.05 (0.04) 76.15 (0.04) 18.24 (0.03) 60.53 (0.03)
O7_\$7 3.9768 (0.0017) 80.36 (0.04) 35.78 (0.03) 128.71 (0.05) 59.63 (0.04) 117.90 (0.05) 103.58 (0.05) 42.54 (0.03)
OW7 4.0341 (0.0016) 3.66 (0.02) 113.26 (0.05) 116.84 (0.05) 43.82 (0.03) 45.59 (0.03) 46.70 (0.04) 43.23 (0.03)
OW3_\$9 4.0416 (0.0020) 87.48 (0.04) 151.22 (0.05) 44.37 (0.04) 120.78 (0.05) 58.98 (0.04) 57.99 (0.04) 119.50 (0.05)
O1_\$3 4.0470 (0.0017) 142.57 (0.05) 75.71 (0.04) 34.90 (0.04) 163.64 (0.05) 134.44 (0.05) 100.61 (0.04) 117.60 (0.04)
O5_\$7 4.1167 (0.0016) 100.64 (0.04) 32.62 (0.03) 138.81 (0.05) 59.69 (0.04) 118.89 (0.05) 135.81 (0.06) 74.63 (0.04)
H7 0.9238 (0.0172) 116.68 (1.92) 106.91 (1.88) 3.75 (1.91) 162.93 (1.91) 103.17 (1.89) 73.80 (1.91) 117.37 (1.90)
H8 0.8821 (0.0168) 116.35 (1.77) 1.90 (1.85) 109.19 (1.82) 87.04 (1.81) 148.71 (1.81) 130.12 (1.79) 75.68 (1.77)
OW4 - Fe2 O8_\$20 O2_\$3 OW5 O1 O5 OW6

OW5 - Distance Angles

Fe2 2.0343 (0.0010)
O3_\$7 2.7075 (0.0016) 124.79 (0.05)
O8_\$7 2.7113 (0.0015) 117.59 (0.05) 101.68 (0.05)
OW6 2.7271 (0.0016) 47.81 (0.03) 136.06 (0.06) 119.85 (0.06)
OW4 2.7608 (0.0015) 47.25 (0.03) 83.04 (0.05) 159.20 (0.06) 63.53 (0.04)
OW7 2.7971 (0.0016) 45.85 (0.03) 155.06 (0.06) 74.03 (0.05) 60.02 (0.04) 93.07 (0.05)
O1 2.8526 (0.0016) 43.05 (0.03) 96.12 (0.05) 99.57 (0.05) 90.86 (0.04) 59.65 (0.04) 61.33 (0.04)
O2_\$7 3.4750 (0.0018) 161.78 (0.06) 43.16 (0.04) 62.90 (0.04) 149.70 (0.05) 126.00 (0.05) 136.57 (0.05) 119.10 (0.05)
O6_\$7 3.4937 (0.0017) 138.69 (0.05) 96.52 (0.04) 43.38 (0.03) 103.72 (0.05) 157.03 (0.05) 96.42 (0.04) 142.66 (0.05)
O7_\$7 3.5121 (0.0018) 93.08 (0.04) 98.54 (0.05) 120.94 (0.05) 49.11 (0.04) 77.67 (0.04) 104.69 (0.05) 132.51 (0.05)
O5_\$7 3.6190 (0.0018) 118.12 (0.05) 59.53 (0.04) 120.87 (0.04) 85.50 (0.04) 79.12 (0.04) 143.96 (0.05) 135.10 (0.05)
S1_\$7 3.6449 (0.0011) 145.48 (0.05) 20.75 (0.02) 85.74 (0.04) 143.01 (0.05) 102.54 (0.04) 156.56 (0.05) 112.09 (0.04)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

S2_\$14	3.6726 (0.0011)	129.76 (0.05)	100.24 (0.04)	20.14 (0.02)	113.63 (0.05)	176.71 (0.05)	83.91 (0.04)	119.58 (0.04)
O8_\$20	3.7498 (0.0016)	80.94 (0.04)	76.17 (0.04)	156.15 (0.05)	60.11 (0.04)	44.64 (0.03)	117.66 (0.05)	104.28 (0.04)
S2_\$7	3.8687 (0.0012)	97.46 (0.04)	78.18 (0.04)	134.11 (0.04)	63.17 (0.03)	66.60 (0.03)	122.83 (0.04)	126.24 (0.04)
O5	3.9682 (0.0015)	1.89 (0.02)	123.45 (0.05)	119.47 (0.05)	47.45 (0.03)	45.41 (0.03)	47.67 (0.04)	43.47 (0.03)
OW2	4.0585 (0.0020)	96.37 (0.04)	47.88 (0.04)	85.24 (0.04)	141.95 (0.05)	83.11 (0.04)	107.24 (0.05)	54.84 (0.04)
O7_\$9	4.1044 (0.0017)	76.31 (0.04)	158.90 (0.05)	64.24 (0.04)	55.64 (0.04)	115.86 (0.04)	40.24 (0.03)	101.57 (0.04)
S1	4.1637 (0.0012)	50.14 (0.03)	98.48 (0.04)	87.58 (0.04)	97.06 (0.04)	71.64 (0.03)	57.22 (0.03)	11.99 (0.03)
OW6_\$8	4.1835 (0.0017)	104.52 (0.04)	124.79 (0.04)	71.38 (0.04)	63.16 (0.05)	122.63 (0.05)	77.86 (0.04)	138.95 (0.04)
H9	0.8921 (0.0168)	119.81 (1.81)	6.66 (1.79)	108.34 (1.79)	129.74 (1.78)	76.78 (1.80)	155.62 (1.79)	94.70 (1.79)
H10	0.9066 (0.0161)	116.51 (1.64)	103.18 (1.62)	1.51 (1.66)	118.36 (1.62)	158.97 (1.64)	72.72 (1.63)	99.47 (1.63)
OW5 -	Fe2	O3_\$7	O8_\$7	OW6	OW4	OW7	O1	
OW6 -	Distance	Angles						
Fe2	2.0307 (0.0011)							
O7_\$7	2.6892 (0.0016)	122.61 (0.06)						
OW5	2.7271 (0.0016)	47.92 (0.03)	80.84 (0.05)					
O6_\$9	2.7404 (0.0016)	139.09 (0.06)	93.96 (0.05)	172.60 (0.06)				
OW7	2.7636 (0.0016)	46.50 (0.03)	133.71 (0.06)	61.25 (0.04)	120.62 (0.06)			
OW4	2.8891 (0.0017)	44.74 (0.03)	90.87 (0.05)	58.80 (0.04)	126.95 (0.06)	91.04 (0.04)		
O5	2.9234 (0.0017)	41.29 (0.03)	147.77 (0.06)	89.15 (0.04)	98.00 (0.05)	62.09 (0.04)	58.18 (0.04)	
O6_\$3	3.2479 (0.0019)	84.73 (0.05)	123.47 (0.06)	129.42 (0.05)	57.92 (0.05)	101.73 (0.05)	75.76 (0.04)	45.46 (0.04)
O8_\$20	3.3623 (0.0017)	91.54 (0.05)	45.02 (0.04)	75.21 (0.04)	104.86 (0.05)	133.03 (0.05)	49.17 (0.03)	102.82 (0.05)
O7_\$9	3.4128 (0.0019)	95.22 (0.05)	103.36 (0.05)	83.09 (0.05)	93.06 (0.05)	49.93 (0.04)	136.73 (0.05)	105.74 (0.05)
S2	3.5229 (0.0013)	65.91 (0.03)	146.40 (0.06)	113.75 (0.04)	73.44 (0.04)	77.47 (0.04)	73.91 (0.04)	24.62 (0.02)
S2_\$7	3.5890 (0.0012)	106.52 (0.04)	21.40 (0.03)	74.13 (0.04)	102.83 (0.04)	134.92 (0.05)	69.92 (0.03)	126.40 (0.05)
S2_\$10	3.6846 (0.0012)	150.63 (0.06)	75.00 (0.04)	155.81 (0.05)	20.05 (0.03)	139.94 (0.05)	119.68 (0.05)	110.76 (0.04)
O7_\$10	3.7297 (0.0018)	138.25 (0.06)	64.49 (0.05)	138.84 (0.05)	40.16 (0.03)	159.61 (0.05)	98.50 (0.05)	108.14 (0.05)
OW6_\$8	3.8259 (0.0027)	117.38 (0.06)	60.21 (0.04)	77.34 (0.05)	95.52 (0.05)	84.92 (0.05)	131.32 (0.06)	146.78 (0.06)
O7	3.8854 (0.0017)	74.94 (0.04)	157.38 (0.07)	120.50 (0.05)	65.44 (0.04)	68.25 (0.04)	94.39 (0.04)	38.10 (0.03)
OW7_\$9	3.9165 (0.0017)	107.89 (0.04)	129.01 (0.05)	137.57 (0.05)	43.51 (0.03)	77.12 (0.05)	134.24 (0.05)	77.64 (0.04)
O1	3.9760 (0.0016)	2.08 (0.02)	120.87 (0.05)	45.84 (0.03)	141.17 (0.05)	46.45 (0.03)	44.62 (0.03)	43.37 (0.03)
OW7_\$3	4.0225 (0.0018)	98.15 (0.05)	83.08 (0.05)	118.01 (0.05)	66.18 (0.04)	136.74 (0.05)	62.08 (0.04)	74.74 (0.04)
OW5_\$8	4.1835 (0.0017)	149.02 (0.06)	69.48 (0.04)	116.84 (0.05)	56.05 (0.04)	103.45 (0.05)	160.30 (0.05)	140.79 (0.05)
H11	0.9447 (0.0173)	117.98 (1.79)	5.06 (1.77)	77.57 (1.80)	97.60 (1.79)	132.92 (1.79)	85.87 (1.77)	143.10 (1.77)
H12	0.9374 (0.0186)	129.66 (2.51)	93.64 (2.57)	166.64 (2.50)	17.52 (2.45)	128.74 (2.58)	109.47 (2.45)	89.19 (2.52)
OW6 -	Fe2	O7_\$7	OW5	O6_\$9	OW7	OW4	O5	
OW7 -	Distance	Angles						
Fe2	2.0087 (0.0011)							
O7_\$9	2.6725 (0.0017)	123.05 (0.06)						
O6	2.6981 (0.0016)	146.29 (0.06)	87.35 (0.05)					
OW6	2.7636 (0.0016)	47.16 (0.04)	77.76 (0.05)	147.25 (0.06)				
OW5	2.7971 (0.0016)	46.60 (0.03)	97.22 (0.05)	153.33 (0.06)	58.73 (0.04)			
O1	2.8819 (0.0017)	42.43 (0.03)	157.50 (0.06)	112.44 (0.05)	89.52 (0.05)	60.28 (0.04)		
O5	2.9363 (0.0018)	40.96 (0.03)	128.85 (0.06)	109.97 (0.06)	61.62 (0.04)	87.56 (0.04)	55.96 (0.04)	
O2	3.1129 (0.0019)	89.25 (0.05)	144.24 (0.06)	67.67 (0.04)	136.37 (0.05)	95.12 (0.05)	47.15 (0.04)	85.01 (0.04)
O8_\$7	3.3169 (0.0017)	96.73 (0.05)	78.22 (0.05)	104.26 (0.05)	101.04 (0.05)	51.80 (0.04)	86.26 (0.05)	136.21 (0.05)
S1	3.5424 (0.0012)	65.21 (0.03)	166.43 (0.06)	88.26 (0.04)	112.13 (0.04)	81.19 (0.04)	24.24 (0.02)	64.68 (0.03)
OW4_\$5	3.6936 (0.0018)	110.73 (0.05)	103.65 (0.05)	70.53 (0.04)	141.16 (0.05)	82.87 (0.04)	74.83 (0.04)	127.43 (0.05)
S2_\$9	3.7587 (0.0012)	138.62 (0.05)	17.79 (0.03)	69.84 (0.04)	91.66 (0.04)	114.24 (0.04)	172.39 (0.05)	130.82 (0.05)
O7	3.8439 (0.0020)	76.17 (0.04)	100.56 (0.05)	84.74 (0.05)	69.86 (0.04)	119.81 (0.05)	92.15 (0.04)	38.64 (0.03)
O6_\$12	3.8453 (0.0017)	160.61 (0.05)	38.29 (0.03)	49.55 (0.04)	113.50 (0.05)	127.16 (0.05)	156.55 (0.05)	138.43 (0.05)
OW6_\$9	3.9165 (0.0017)	128.11 (0.06)	69.34 (0.04)	44.37 (0.04)	102.88 (0.05)	160.04 (0.05)	132.31 (0.05)	89.82 (0.05)
S2	3.9781 (0.0014)	55.00 (0.03)	113.89 (0.05)	101.89 (0.05)	59.83 (0.04)	100.19 (0.04)	73.76 (0.04)	18.02 (0.03)
S2_\$5	3.9833 (0.0012)	140.00 (0.05)	96.29 (0.04)	11.92 (0.03)	158.00 (0.05)	143.23 (0.05)	102.05 (0.04)	109.68 (0.04)
OW6_\$5	4.0225 (0.0018)	149.17 (0.06)	64.04 (0.04)	53.50 (0.04)	136.74 (0.05)	105.17 (0.05)	118.53 (0.05)	161.33 (0.05)
OW4	4.0341 (0.0016)	3.71 (0.02)	120.48 (0.05)	149.79 (0.05)	45.73 (0.03)	43.11 (0.03)	43.82 (0.03)	44.46 (0.03)
O3	4.1720 (0.0017)	65.59 (0.03)	167.98 (0.05)	82.34 (0.04)	107.94 (0.05)	94.76 (0.04)	34.51 (0.03)	50.64 (0.03)
H13	0.9280 (0.0180)	125.24 (2.30)	2.95 (2.30)	84.70 (2.31)	79.45 (2.28)	100.17 (2.30)	160.45 (2.30)	128.68 (2.22)
H14	0.9111 (0.0172)	130.60 (1.88)	105.68 (1.87)	19.60 (1.85)	158.06 (1.90)	139.77 (1.86)	93.09 (1.86)	102.32 (1.90)
OW7 -	Fe2	O7_\$9	O6	OW6	OW5	O1		

Appendice E: Selezione dal file .lst della voltaite

```

TITL 0752bis_0mc in F d -3 c crystal size 0.1 x 0.1 x 0.1
CELL 0.71073 27.2635 27.2635 27.2635 90.000 90.000 90.000
ZERR 1 0.0018 0.0018 0.0018 0.000 0.000 0.000
LATT 4
SYMM +X,1/4-Y,1/4-Z
SYMM 1/4-X,3/4-Y,1/2+Z
SYMM 1/4-X,1/2+Y,3/4-Z
SYMM 1/2-Y,1/4+X,1/4+Z
SYMM 1/4+Y,1/4+X,1/2-Z
SYMM 3/4+Y,1/2-X,3/4+Z
SYMM -Y,1/2-X,-Z
SYMM +Y,+Z,+X
SYMM 1/4-Y,3/4-Z,1/2+X
SYMM +Y,1/4-Z,1/4-X
SYMM 1/4-Y,1/2+Z,3/4-X
SYMM 1/2-Z,1/4+Y,1/4+X
SYMM 1/2-Z,-Y,-X
SYMM 3/4+Z,1/2-Y,3/4+X
SYMM 3/4+Z,3/4+Y,1/2-X
SYMM +Z,+X,+Y
SYMM 3/4-Z,1/2+X,1/4-Y
SYMM 1/4-Z,1/4-X,+Y
SYMM 1/2+Z,3/4-X,1/4-Y
SYMM 1/2-X,-Z,-Y
SYMM 1/2-X,3/4+Z,3/4+Y
SYMM 1/4+X,1/2-Z,1/4+Y
SYMM 3/4+X,3/4+Z,1/2-Y
SFAC Al Fe K Mg Mn O S Ti
UNIT 1 1 1 1 1 1 1 1

V = 20264.92 F(000) = 200.0 Mu = 0.24 mm-1 Cell Wt = 453.61 Rho = 0.037

L.S. 10
ACTA
BOND
FMAP 2
PLAN 20
EXYZ K TL
EADP K TL
EXYZ Fe1 Mg1
EADP FE1 MG1
EXYZ FE2 MG2
EADP FE2 MG2
CONN 30 4.0 $Al
EADP OW6 OW7 OW8
SUMP 1.0 0.00001 1.0 5 1.0 6 1.0 7
WGHT 0.0704 363.2130
FVAR 0.02190 0.95567 0.89018 0.67720 0.43742 0.43051 0.13207
MOLE 1
K 3 0.250000 0.250000 0.250000 20.16667 0.03410 0.03410 =
0.03410 0.01039 0.01039 0.01039
TL 8 0.250000 0.250000 0.250000 -20.16667 0.03410 0.03410 =
0.03410 0.01039 0.01039 0.01039
FE1 2 0.000000 0.000000 0.000000 30.16667 0.01449 0.01449 =
0.01449 0.00253 0.00253 0.00253
MG1 4 0.000000 0.000000 0.000000 -30.16667 0.01449 0.01449 =
0.01449 0.00253 0.00253 0.00253
FE2 2 0.250000 0.102764 -0.102764 40.50000 0.01871 0.01539 =
0.01539 -0.00044 -0.00071 -0.00071
MG2 4 0.250000 0.102764 -0.102764 -40.50000 0.01871 0.01539 =
0.01539 -0.00044 -0.00071 -0.00071
AL 1 0.125000 0.125000 0.125000 10.08333 0.01462 0.01462 =
0.01462 0.00000 0.00000 0.00000
S 7 0.237410 0.275480 0.118539 11.00000 0.01796 0.01615 =
0.01661 -0.00023 0.00019 -0.00002

```

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

```
O1  6  0.249791  0.246491  0.073691  11.00000  0.02995  0.02554 =
      0.02177 -0.00407 -0.00575  0.00463
O2  6  0.224570  0.326078  0.104064  11.00000  0.04627  0.01993 =
      0.03127  0.00127 -0.00424  0.00473
O3  6  0.194952  0.253978  0.143260  11.00000  0.03686  0.03773 =
      0.04801 -0.00155  0.01319 -0.01250
O4  6  0.280142  0.275235  0.152195  11.00000  0.03023  0.04511 =
      0.02267 -0.00761 -0.00287  0.00712
OW5 6  0.182460  0.419975  0.121473  11.00000  0.01514  0.03008 =
      0.01262  0.00225  0.00070 -0.00407
OW6 6  0.146677  0.178566  0.159889  50.50000  0.02706  0.02273 =
      0.02102 -0.00036  0.00309 -0.00080
OW7 6  0.146162  0.070364  0.160615  60.50000  0.02706  0.02273 =
      0.02102 -0.00036  0.00309 -0.00080
OW8 6  0.125000  0.056230  0.125000  70.50000  0.02706  0.02273 =
      0.02102 -0.00036  0.00309 -0.00080
HKL  4
```

```
K - O4 O4_$18 O4_$13 O4_$10 O4_$9 O4_$14 O3 O3_$18 O3_$14 O3_$13 O3_$10 O3_$9
TI - Al_$8 Al
Fe1 - O1_$21 O1_$2 O1_$19 O1_$12 O1_$20 O1_$17
Mg1 - O1_$21 O1_$17 O1_$20 O1_$2 O1_$19 O1_$12 Al Al_$7
Fe2 - OW5_$22 OW5_$4 O2_$4 O2_$22 O4_$23 O4_$11 K_$1
Mg2 - OW5_$22 OW5_$4 O2_$4 O2_$22 O4_$23 O4_$11 K_$1
Al - OW6_$14 OW6_$10 OW6_$15 OW6_$1 OW6_$6 OW6_$2 OW6_$17 OW6_$12 OW6_$16 OW6_$3 OW6_$11 OW6
OW7_$16 OW7_$11 etc.
S - O3 O2 O4 O1 K Al
O1 - S Mg1_$2 Fe1_$2 Al
O2 - S Mg2_$4 Fe2_$4
O3 - S K Al
O4 - S Mg2_$5 Fe2_$5 K
OW5 - Mg2_$4 Fe2_$4
OW6 - OW6_$10 OW6_$14 OW7_$2 OW8_$1 Al
OW7 - OW7_$17 OW7_$6 OW6_$2 OW8 Al
OW8 - OW7 OW7_$3 OW6_$2 OW6_$1 Al
```

Operators for generating equivalent atoms:

```
$1  x, -y+1/4, -z+1/4
$2  -x+1/4, -y+1/4, z
$3  -x+1/4, y, -z+1/4
$4  -x+1/2, -y+1/2, -z
$5  y+1/4, -x+1/2, z+1/4
$6  -y+1/4, -z+1/4, x
$7  -x, -y, -z
$8  -y+1/2, x+1/4, z+1/4
$9  -y+1/2, -x+1/2, -z+1/2
$10 y, z, x
$11 y, -z+1/4, -x+1/4
$12 -y+1/4, z, -x+1/4
$13 -z+1/2, -y+1/2, -x+1/2
$14 z, x, y
$15 -z+1/4, x, -y+1/4
$16 -z+1/4, -x+1/4, y
$17 z, -x+1/4, -y+1/4
$18 -x+1/2, -z+1/2, -y+1/2
$19 x-1/4, y-1/4, -z
$20 y-1/4, -z, x-1/4
$21 -z, x-1/4, y-1/4
$22 x, z, y-1/2
$23 -y+1/2, x-1/4, z-1/4
```

21606 Reflections read, of which 2581 rejected
-35 ≤ h ≤ 34, -35 ≤ k ≤ 26, -30 ≤ l ≤ 35, Max. 2-theta = 54.93
976 Unique reflections, of which 0 suppressed
R(int) = 0.0626 R(sigma) = 0.0199 Friedel opposites merged

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
------	---	---	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

K	0.25000	0.25000	0.25000	0.15919	0.03418	0.03418	0.03418	0.01038	0.01038	0.01038	0.03418
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00059	0.00094	0.00094	0.00094	0.00066	0.00066	0.00066	0.00094
Tl	0.25000	0.25000	0.25000	0.00748	0.03418	0.03418	0.03418	0.01038	0.01038	0.01038	0.03418
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00059	0.00094	0.00094	0.00094	0.00066	0.00066	0.00066	0.00094
Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	0.14868	0.01451	0.01451	0.01451	0.00255	0.00255	0.00255	0.01451
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00249	0.00056	0.00056	0.00056	0.00035	0.00035	0.00035	0.00056
Mg1	0.00000	0.00000	0.00000	0.01799	0.01451	0.01451	0.01451	0.00255	0.00255	0.00255	0.01451
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00249	0.00056	0.00056	0.00056	0.00035	0.00035	0.00035	0.00056
Fe2	0.25000	0.10276	-0.10276	0.33905	0.01869	0.01537	0.01537	-0.00045	-0.00070	-0.00070	0.01648
	0.00000	0.00000	0.00003	0.00003	0.00495	0.00064	0.00048	0.00048	0.00042	0.00030	0.00042
Mg2	0.25000	0.10276	-0.10276	0.16095	0.01869	0.01537	0.01537	-0.00045	-0.00070	-0.00070	0.01648
	0.00000	0.00000	0.00003	0.00003	0.00495	0.00064	0.00048	0.00048	0.00042	0.00030	0.00042
Al	0.12500	0.12500	0.12500	0.08333	0.01451	0.01451	0.01451	0.00000	0.00000	0.00000	0.01451
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00092	0.00092	0.00092	0.00000	0.00000	0.00000	0.00092
S	0.23741	0.27548	0.11854	1.00000	0.01790	0.01612	0.01655	-0.00023	0.00017	0.00000	0.01686
	0.00191	0.00004	0.00004	0.00000	0.00058	0.00057	0.00057	0.00039	0.00040	0.00040	0.00034
O1	0.24979	0.24649	0.07368	1.00000	0.02990	0.02533	0.02173	-0.00417	-0.00576	0.00472	0.02566
	0.00599	0.00014	0.00013	0.00013	0.00000	0.00194	0.00186	0.00172	0.00143	0.00145	0.00080
O2	0.22457	0.32608	0.10405	1.00000	0.04614	0.01992	0.03117	0.00123	-0.00432	0.00467	0.03241
	0.00705	0.00016	0.00014	0.00015	0.00000	0.00243	0.00184	0.00203	0.00151	0.00175	0.00095
O3	0.19498	0.25398	0.14327	1.00000	0.03687	0.03764	0.04795	-0.00156	0.01308	-0.01250	0.04082
	0.00810	0.00017	0.00016	0.00017	0.00000	0.00240	0.00230	0.00268	0.00196	0.00196	0.00108
O4	0.28016	0.27524	0.15220	1.00000	0.03014	0.04510	0.02263	-0.00755	-0.00293	0.00715	0.03262
	0.00670	0.00014	0.00016	0.00014	0.00000	0.00213	0.00243	0.00188	0.00169	0.00154	0.00095
OW5	0.18246	0.41998	0.12147	1.00000	0.01512	0.03002	0.01267	0.00225	0.00069	-0.00405	0.01927
	0.00566	0.00012	0.00013	0.00011	0.00000	0.00157	0.00175	0.00146	0.00130	0.00117	0.00072
OW6	0.14666	0.17856	0.15987	0.21956	0.02688	0.02302	0.02088	-0.00030	0.00297	-0.00077	0.02359
	0.02676	0.00058	0.00056	0.00056	0.00156	0.00508	0.00529	0.00482	0.00482	0.00427	0.00212
OW7	0.14613	0.07033	0.16060	0.21614	0.02688	0.02302	0.02088	-0.00030	0.00297	-0.00077	0.02359
	0.02675	0.00059	0.00057	0.00056	0.00156	0.00508	0.00529	0.00482	0.00482	0.00427	0.00212
OW8	0.12500	0.05612	0.12500	0.06430	0.02688	0.02302	0.02088	-0.00030	0.00297	-0.00077	0.02359
	0.03838	0.00000	0.00141	0.00000	0.00155	0.00508	0.00529	0.00482	0.00482	0.00427	0.00212

Final Structure Factor Calculation for 0752bis_0mc in F d -3 c crystal size 0.1 x 0.1 x 0.1

Total number of l.s. parameters = 84 Maximum vector length = 623 Memory required = 5062 / 33019

wR2 = 0.1417 before cycle 11 for 976 data and 0 / 84 parameters

GooF = S = 1.199; Restrained GooF = 1.198 for 1 restraints

R1 = 0.0455 for 817 Fo > 4sig(Fo) and 0.0569 for all 976 data

wR2 = 0.1417, GooF = S = 1.199, Restrained GooF = 1.198 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 7.42 for non-hydrogen and 0.00 for H and D atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0549 0.0238 0.0238 K
0.0549 0.0238 0.0238 Tl
0.0196 0.0120 0.0120 Fe1
0.0196 0.0120 0.0120 Mg1
0.0189 0.0158 0.0147 Fe2

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

0.0189	0.0158	0.0147	Mg2
0.0145	0.0145	0.0145	Al
0.0179	0.0166	0.0160	S
0.0363	0.0224	0.0182	O1
0.0479	0.0305	0.0188	O2
0.0601	0.0407	0.0217	O3
0.0503	0.0273	0.0203	O4
0.0313	0.0147	0.0118	OW5
0.0282	0.0229	0.0197	OW6
0.0282	0.0229	0.0197	OW7
0.0282	0.0229	0.0197	OW8

Bond lengths and angles

K - Distance Angles

O4	2.8737 (0.0039)						
O4_\$18	2.8739 (0.0038)	68.75 (0.17)					
O4_\$13	2.8739 (0.0039)	61.74 (0.16)	114.78 (0.06)				
O4_\$10	2.8739 (0.0038)	114.78 (0.06)	176.22 (0.17)	68.75 (0.17)			
O4_\$9	2.8739 (0.0038)	176.22 (0.17)	114.78 (0.06)	114.78 (0.06)	61.74 (0.16)		
O4_\$14	2.8739 (0.0038)	114.78 (0.06)	61.74 (0.16)	176.22 (0.17)	114.78 (0.06)	68.75 (0.17)	
O3	3.2755 (0.0050)	45.48 (0.11)	68.01 (0.12)	100.29 (0.11)	113.24 (0.11)	136.39 (0.11)	77.19 (0.11)
O3_\$18	3.2755 (0.0050)	68.01 (0.12)	45.48 (0.11)	77.19 (0.11)	136.39 (0.11)	113.23 (0.11)	100.29 (0.11)
O3_\$14	3.2755 (0.0050)	113.23 (0.11)	100.29 (0.11)	136.39 (0.11)	77.19 (0.11)	68.01 (0.12)	45.48 (0.11)
O3_\$13	3.2755 (0.0050)	100.29 (0.11)	113.23 (0.11)	45.48 (0.11)	68.01 (0.12)	77.19 (0.11)	136.39 (0.11)
O3_\$10	3.2755 (0.0050)	77.19 (0.11)	136.39 (0.11)	68.01 (0.12)	45.48 (0.11)	100.29 (0.11)	113.23 (0.11)
O3_\$9	3.2755 (0.0050)	136.39 (0.11)	77.19 (0.11)	113.23 (0.11)	100.29 (0.11)	45.48 (0.11)	68.01 (0.12)

K - O4 O4_\$18 O4_\$13 O4_\$10 O4_\$9 O4_\$14 O3

Fe1 - Distance Angles

O1_\$21	2.0111 (0.0035)						
O1_\$2	2.0111 (0.0035)	92.89 (0.15)					
O1_\$19	2.0111 (0.0035)	87.11 (0.15)	180.00				
O1_\$12	2.0111 (0.0035)	92.89 (0.15)	87.11 (0.15)	92.89 (0.15)			
O1_\$20	2.0111 (0.0035)	87.11 (0.15)	92.89 (0.15)	87.11 (0.15)	180.00		
O1_\$17	2.0111 (0.0035)	180.00 (0.21)	87.11 (0.15)	92.89 (0.15)	87.11 (0.15)	92.89 (0.15)	

Fe1 - O1_\$21 O1_\$2 O1_\$19 O1_\$12 O1_\$20

Fe2 - Distance Angles

OW5_\$22	2.0088 (0.0032)						
OW5_\$4	2.0088 (0.0032)	175.57 (0.20)					
O2_\$4	2.0604 (0.0039)	94.28 (0.15)	88.73 (0.15)				
O2_\$22	2.0604 (0.0039)	88.73 (0.15)	94.28 (0.15)	94.65 (0.23)			
O4_\$23	2.1000 (0.0041)	85.36 (0.14)	91.48 (0.15)	177.24 (0.16)	88.08 (0.16)		
O4_\$11	2.1000 (0.0041)	91.48 (0.15)	85.36 (0.14)	88.08 (0.16)	177.24 (0.16)	89.20 (0.22)	
K_\$1	3.9621 (0.0012)	87.79 (0.10)	87.79 (0.10)	132.68 (0.12)	132.68 (0.12)	44.60 (0.11)	44.60 (0.11)

Fe2 - OW5_\$22 OW5_\$4 O2_\$4 O2_\$22 O4_\$23 O4_\$11

Al - Distance Angles

OW6_\$14	1.8398 (0.0154)						
OW6_\$10	1.8398 (0.0154)	33.82 (0.81)					
OW6_\$15	1.8398 (0.0154)	142.55 (0.97)	119.94 (0.04)				
OW6_\$1	1.8398 (0.0154)	119.94 (0.04)	108.74 (0.50)	90.60 (0.69)			
OW6_\$6	1.8398 (0.0154)	108.74 (0.50)	142.55 (0.97)	90.60 (0.69)	90.60 (0.69)		
OW6_\$2	1.8398 (0.0154)	90.60 (0.69)	119.94 (0.04)	119.94 (0.04)	74.94 (0.94)	33.82 (0.81)	
OW6_\$17	1.8398 (0.0154)	117.77 (0.96)	90.60 (0.69)	74.94 (0.94)	33.82 (0.81)	119.94 (0.04)	108.74 (0.50)
OW6_\$12	1.8398 (0.0154)	119.94 (0.04)	117.77 (0.96)	33.82 (0.81)	119.94 (0.04)	74.94 (0.94)	108.74 (0.50)
OW6_\$16	1.8398 (0.0154)	74.94 (0.94)	108.74 (0.50)	117.77 (0.96)	108.74 (0.50)	33.82 (0.81)	142.55 (0.98)
OW6_\$3	1.8398 (0.0154)	108.74 (0.50)	90.60 (0.69)	33.82 (0.81)	117.77 (0.96)	108.74 (0.50)	142.55 (0.98)
OW6_\$11	1.8398 (0.0154)	90.60 (0.69)	74.94 (0.94)	108.74 (0.50)	33.82 (0.81)	117.77 (0.96)	90.60 (0.69)
OW6	1.8398 (0.0154)	33.82 (0.81)	33.82 (0.81)	108.74 (0.50)	142.55 (0.97)	119.94 (0.04)	117.77 (0.96)
OW7_\$16	1.8697 (0.0157)	179.23 (0.72)	145.81 (0.67)	36.67 (0.68)	60.67 (0.71)	71.62 (0.69)	90.04 (0.69)
OW7_\$11	1.8697 (0.0157)	145.40 (0.67)	179.23 (0.72)	60.67 (0.71)	71.62 (0.69)	36.67 (0.68)	59.42 (0.71)
OW7_\$3	1.8697 (0.0157)	145.81 (0.67)	145.40 (0.67)	71.62 (0.69)	36.67 (0.68)	60.67 (0.71)	62.40 (0.65)
OW7_\$17	1.8697 (0.0157)	36.67 (0.68)	59.42 (0.71)	179.23 (0.73)	90.04 (0.69)	89.82 (0.68)	60.67 (0.71)
OW7_\$12	1.8697 (0.0157)	70.49 (0.68)	36.67 (0.68)	90.04 (0.69)	89.82 (0.68)	179.23 (0.72)	145.81 (0.67)
OW7_\$2	1.8697 (0.0157)	59.42 (0.71)	70.49 (0.68)	89.82 (0.68)	179.23 (0.73)	90.04 (0.69)	105.40 (0.64)
OW7_\$6	1.8697 (0.0157)	60.67 (0.71)	62.40 (0.65)	145.40 (0.67)	59.42 (0.71)	105.40 (0.64)	71.62 (0.69)
OW7_\$1	1.8697 (0.0157)	89.82 (0.68)	60.67 (0.71)	59.42 (0.71)	105.40 (0.64)	145.40 (0.67)	179.23 (0.72)

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

OW7_\$15 1.8697 (0.0157) 62.40 (0.65) 89.82 (0.68) 105.40 (0.64) 145.40 (0.67) 59.42 (0.71) 70.49 (0.68) 179.23 (0.72)
 OW7_\$14 1.8697 (0.0157) 105.40 (0.64) 71.62 (0.69) 62.40 (0.65) 70.49 (0.68) 145.81 (0.67) 145.40 (0.67) 36.67 (0.68)
 OW7_\$10 1.8697 (0.0157) 90.04 (0.69) 105.40 (0.64) 70.49 (0.68) 145.81 (0.67) 62.40 (0.65) 89.82 (0.68) 145.40 (0.67)
 OW7 1.8697 (0.0157) 71.62 (0.69) 90.04 (0.69) 145.81 (0.67) 62.40 (0.65) 70.49 (0.68) 36.67 (0.68) 89.82 (0.68)
 OW8 1.8778 (0.0384) 108.72 (0.49) 121.11 (0.48) 108.72 (0.49) 37.47 (0.47) 58.89 (0.48) 37.47 (0.47) 71.28 (0.49)
 OW8_\$15 1.8779 (0.0384) 37.47 (0.47) 71.28 (0.49) 142.53 (0.47) 121.11 (0.48) 71.28 (0.49) 58.89 (0.48) 142.53 (0.47)
 OW8_\$14 1.8779 (0.0384) 142.53 (0.47) 108.72 (0.49) 37.47 (0.47) 58.89 (0.48) 108.72 (0.49) 121.11 (0.48) 37.47 (0.47)
 OW8_\$6 1.8779 (0.0384) 58.89 (0.48) 37.47 (0.47) 121.11 (0.48) 71.28 (0.49) 142.53 (0.47) 108.72 (0.49) 58.89 (0.48)
 OW8_\$10 1.8779 (0.0384) 121.11 (0.48) 142.53 (0.47) 58.89 (0.48) 108.72 (0.49) 37.47 (0.47) 71.28 (0.49) 121.11 (0.48)
 OW8_\$1 1.8779 (0.0384) 71.28 (0.49) 58.89 (0.48) 71.28 (0.49) 142.53 (0.47) 121.11 (0.48) 142.53 (0.47) 108.72 (0.49)
 Al - OW6_\$14 OW6_\$10 OW6_\$15 OW6_\$1 OW6_\$6 OW6_\$2 OW6_\$17

S - Distance Angles
 O3 1.4618 (0.0042)
 O2 1.4771 (0.0039) 108.08 (0.26)
 O4 1.4835 (0.0039) 109.55 (0.26) 110.84 (0.24)
 O1 1.4948 (0.0037) 110.13 (0.23) 109.18 (0.22) 109.05 (0.22)
 K 3.6669 (0.0011) 63.08 (0.20) 117.42 (0.17) 47.23 (0.16) 132.72 (0.15)
 Al 5.1239 (0.0012) 35.87 (0.18) 127.97 (0.17) 116.43 (0.17) 74.92 (0.15) 82.57 (0.02)
 S - O3 O2 O4 O1 K

O1 - Distance Angles
 S 1.4948 (0.0037)
 Mg1_\$2 2.0110 (0.0035) 142.45 (0.24)
 Fe1_\$2 2.0110 (0.0035) 142.45 (0.24) 0.00
 Al 4.9502 (0.0038) 88.13 (0.15) 108.43 (0.12) 108.43 (0.12)
 O1 - S Mg1_\$2 Fe1_\$2

O2 - Distance Angles
 S 1.4771 (0.0039)
 Mg2_\$4 2.0604 (0.0039) 143.53 (0.28)
 Fe2_\$4 2.0604 (0.0039) 143.53 (0.28) 0.00
 O2 - S Mg2_\$4

O3 - Distance Angles
 S 1.4618 (0.0042)
 K 3.2755 (0.0050) 93.48 (0.22)
 Al 4.0315 (0.0043) 131.86 (0.23) 107.32 (0.11)
 O3 - S K

O4 - Distance Angles
 S 1.4835 (0.0039)
 Mg2_\$5 2.1001 (0.0041) 134.60 (0.24)
 Fe2_\$5 2.1001 (0.0041) 134.60 (0.24) 0.00
 K 2.8737 (0.0038) 110.51 (0.20) 104.54 (0.15) 104.54 (0.15)
 O4 - S Mg2_\$5 Fe2_\$5

OW5 - Distance Angles
 Mg2_\$4 2.0087 (0.0032)
 Fe2_\$4 2.0087 (0.0032) 0.00
 OW5 - Mg2_\$4

OW6 - Distance Angles
 OW6_\$10 1.0702 (0.0262)
 OW6_\$14 1.0703 (0.0262) 60.00 (0.00)
 OW7_\$2 1.1674 (0.0220) 146.12 (1.07) 110.44 (2.01)
 OW8_\$1 1.1946 (0.0202) 107.48 (1.96) 146.02 (1.91) 60.68 (1.12)
 Al 1.8398 (0.0154) 73.09 (0.40) 73.09 (0.40) 73.06 (1.10) 72.99 (1.90)
 OW6 - OW6_\$10 OW6_\$14 OW7_\$2 OW8_\$1

OW7 - Distance Angles
 OW7_\$17 1.1234 (0.0272)
 OW7_\$6 1.1234 (0.0272) 60.00 (0.00)
 OW6_\$2 1.1673 (0.0220) 109.74 (1.90) 142.70 (1.07)
 OW8 1.1934 (0.0198) 144.10 (1.94) 104.92 (1.90) 60.79 (1.15)
 Al 1.8697 (0.0157) 72.52 (0.41) 72.52 (0.41) 70.27 (1.07) 71.80 (1.92)
 OW7 - OW7_\$17 OW7_\$6 OW6_\$2 OW8

OW8 - Distance Angles

Alcuni solfati di ferro di Fornovolasco (Alpi Apuane)

OW7 1.1934 (0.0199)
OW7_\$3 1.1934 (0.0198) 142.12 (3.84)
OW6_\$2 1.1946 (0.0202) 58.52 (1.26) 107.17 (2.03)
OW6_\$1 1.1946 (0.0202) 107.17 (2.03) 58.53 (1.26) 139.07 (3.79)
Al 1.8778 (0.0384) 71.06 (1.92) 71.06 (1.92) 69.54 (1.90) 69.54 (1.90)
OW8 - OW7 OW7_\$3 OW6_\$2 OW6_\$1